

UNIVERSIDAD DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS
Sección de Químicas



TESIS DOCTORAL

**Interacciones moleculares entre los aniones complejos de los
metales de transición y bases orgánicas nitrogenadas**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
PRESENTADA POR

Dan Gheorghe Craciunescu

DIRECTOR:

Antonio Doadrio López

Madrid, 2015



UNIVERSIDAD COMPLUTENSE



5322350888

T1
546
CRA

Facultad de Ciencias
Sección Química

Universidad Complutense
de Madrid

TESIS DOCTORAL EN QUÍMICA

Interacciones moleculares entre los aniones complejos de los
metales de transición y bases orgánicas nitrogenadas

presentada por el

Lic. Dan Gheorghe Gracianescu

Profesor Ayudante en la Cátedra de Química

Inorgánica

Facultad de Farmacia, Univ. Compl. Madrid

Mayo 1972, Madrid

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE - MADRID

Facultad de Ciencias Químicas

BIBLIOTECA

Nº Registro 38873

Dan Gheorghe Gracianescu

Don Antonio Doadrio López, (Catedrático de Química Inorgánica, Fac. de Farmacia, Univ. Complutense de Madrid y Secretario General de la misma) certifica que la presente tesis doctoral titulada "Interacciones moleculares entre los aniones complejos de los metales de transición y bases orgánicas nitrogenadas" fue realizada por el Licenciado Dan Gheorghe Craciunescu bajo mi dirección, en la Cátedra de Química Inorgánica, Facultad de Farmacia, Universidad Complutense de Madrid, y para que conste, firmo el presente certificado

Aoad. Prof. D. Antonio Doadrio López

Mayo 1972, Madrid

Quiero agradecer, ante todo, la ayuda recibida tanto en el orden intelectual como material, de mi querido maestro, Acad.
Prof. Dn. Antonio Doadrio López.

Agradezco también la ayuda en la redacción de la misma, del Dr. José Martínez Ballester y de los compañeros de la Cátedra de Química Inorgánica, Facultad de Farmacia, Universidad Complutense de Madrid.

Agradezco muchísimo al Servicio de Relaciones Culturales de España, por la concesión de una beca doctoral, a título privado

Esta tesis doctoral está dedicada a mi querido maestro, Acad.
Prof. Dr. Antonio Doadrio López (Catedrático del Dpto. de Quí-
mica Inorgánica, Facultad de Farmacia, Universidad Compluten-
se de Madrid y Secretario General de dicha Universidad)

INTRODUCCION

El estudio de los complejos $(\text{Cu Cl}_4) \text{H}_2 \cdot 2\text{L}$ (donde L = amina), empezó en 1933 cuando Remy (1) sintetizó por primera vez los complejos $[\text{Cu Cl}_4] \text{H}_2 \cdot 2\text{L}$ (donde L = amina alifática primaria, secundaria y terciaria). Según Remy (1), por calentamiento y agitación de una mezcla Cu Cl_2 y clorhidrato de amina en relación 1:4, en etanol, se separan unos complejos laminares de color verde-amarillo, amarillo y amarillo-pardo, cuya fórmula es $(\text{Cu Cl}_4) (\text{NH}_3^+-\text{R})_2$. Según Remy el mismo tipo de complejo se obtiene con proporción $\text{Cu Cl}_2 : \text{L} = 1:2$ hasta 1:4. Las aminas utilizadas por Remy fueron: monoetilamina ($\text{C}_2\text{H}_5\text{-NH}_2$), monopropilamina ($\text{C}_3\text{H}_7\text{-NH}_2$), monobutilamina ($\text{C}_4\text{H}_9\text{-NH}_2$), dimetilamina ($(\text{CH}_3)_2\text{NH}$), trimetilamina ($(\text{CH}_3)_3\text{N}$), isopropilamina ($(\text{CH}_3)_2\text{CH-NH}_2$). Sin embargo, Remy no ha hecho ninguna observación sobre la estructura de estos compuestos.

Además, Meyer y K Hoenhe (2) preparan por un método similar complejos del anión Co Cl_6^{4-} con etilenodiamina ($\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2$) y propilenodiamina ($\text{NH}_2\text{-(CH}_2)_3\text{-NH}_2$), del tipo $(\text{en } 2\text{H}_4) [\text{Co Br}_6] (\text{en } 2\text{H}_4) [\text{Co I}_6]$.

Estos autores trabajan, utilizando la reacción entre el bromhidrato de etilenodiamina y una solución, recientemente preparada, de Co I_2 en medio de H I . Los complejos que se obtienen son aciculares, y for-

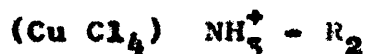
mulados (en 2H_4) $[\text{Co I}_6]$. En el caso del complejo $[\text{Co Br}_6]$ (en 2H_4), este se obtiene según el método de Remy, por la reacción de Co Br_2 con el bromhidrato de etilamina en alcohol.

Tampoco estos autores intentaron conocer la estructura de estos compuestos.

Las primeras investigaciones de estructura molecular de estos compuestos pertenecen a la escuela de Spacu y de Willet (3,4). Spacu y sus colaboradores empezaron desde 1966 un estudio de los complejos de tipo $(\text{Cu Cl}_4) \text{H}_2 \cdot 2\text{L}$, pero por primera vez operan con aminas aromáticas (derivados de anilina, piridina, dipiridilo y fenantrolina).

Preparan una serie de complejos del tipo $(\text{Cu Cl}_4) \text{H}_2 \cdot 2\text{L}$ (L= anilina, teluidina, fenilenodiamina, piridina, dipiridilo y fenantrolina) y observan que estos compuestos presentan una fuerte inestabilidad en soluciones acuosas, no aciduladas, y que en tales condiciones se descomponen con formación de iones de Cu^{2+} . Por esta razón el método de obtención de Spacu (3) difiere del método de Remy. Se trabaja agregando H Cl concentrado, en gran exceso, sobre la mezcla Cu Cl_2 : Amina aromática de relación 1:2, interpuesta en la cantidad mínima de agua. Prácticamente, al mezclar el derivado de anilina con Cu Cl_2 , en disolución acuosa (y en la estequiometría 1:2 si el derivado contiene 1 grupo $-\text{NH}_2$ y 1:1 si contiene dos grupos $-\text{NH}_2$, como en el caso de la benidina) se obtiene un complejo neutro $(\text{Cu Cl}_2 \cdot 2\text{L})$. La disolución toma un color marrón, e incluso puede aparecer un precipitado del complejo neutro. Sobre

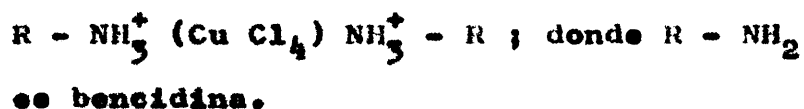
el complejo neutro, calentando en baño de maría, y con agitación se añade un gran exceso de HCl concentrado. El precipitado desaparece y la solución toma un color verde-amarillo, incluso amarillo. Concentrando la solución, y enfriando la mezcla se separan láminas de color verde-amarillo del complejo que ya contiene el grupo $-\text{NH}_3^+$.



En el caso de los derivados de dipiridilo y fenantrolina el complejo es verde, sin presentar una evidente estructura laminar. Los complejos con piridina son aciculares y de color naranja. Spacu menciona también la obtención, por el mismo método del complejo $(\text{Cu Br}_4) (\text{NH}_3^+ - \text{R})_2$, donde $\text{R} = \text{NH}_2 =$ anilina (de color pardo-marrón). En un trabajo ulterior (3), son analizados los espectros ESR de estos complejos, y son calculados los valores G_1 G_{11} . Una comparación de estos valores con los valores similares para los complejos neutros $(\text{Cu Cl}_2 \cdot 2\text{L})$ donde $\text{L} = \text{R} = \text{NH}_2$ indican que el ligando, L está situado fuera de la esfera de coordinación del Cu^{2+} . Es decir, hay dos tipos de compuestos: $(\text{Cu Cl}_4) \text{H}_2 \cdot 2\text{L}$ y $(\text{Cu Cl}_2 \cdot 2\text{L})$. Además los complejos que contienen la amina protonada presentan todos un espectro ESR diferente que en el caso de los complejos $(\text{Cu Cl}_2 \cdot 2\text{L})$ y $(\text{Cu X}_2 \cdot 2\text{L})$ (donde $\text{X} = \text{Cl}, \text{Mn}^+, \text{I}^-, \text{SCN}^-$).

Nicula y sus colaboradores (5), realizan y discuten los espectros ESR del derivado con bencidina $(\text{Cu Cl}_4) \text{H}_2$ Bencidina (Bencidina : $\text{NH}_2 - (\text{C}_6\text{H}_5)_2 - \text{NH}_2$) preparado por Macarevici (6). Sin embargo, Macarevici (6), observa las relaciones que existen entre el va-

lor de la frecuencia ν N-H ($3200 - 3400 \text{ cm}^{-1}$) y la constante de fuerza de este grupo (en complejos neutros $(\text{Cu Cl}_2 \cdot 2\text{L})$ donde L = derivados de bencidina, como metil y etilbencidina, de color amarillo). Pero Macarovici, se limita solamente a indicar que las bandas ν NH_2 (simétrico y asimétrico), características del grupo $-\text{NH}_2$ han desaparecido en el complejo, y a indicar una estructura electrostática tipo "Werner" para el complejo:



La descripción de un complejo $(\text{Cu X}_4)^{2-} (\text{NH}_3^+ - \text{R})_2$; donde $\text{X} = \text{CH}_3\text{COO}$ es muy discutible.

Es sorprendente que, ni Spacu (3), ni Macarovici (4) se han preocupado por el estudio de los espectros I R, analizando las posibilidades de la formación de un enlace de hidrógeno intermolecular. En cuanto a los primeros trabajos de espectroscopia I R de Craciunescu y Oancea (1970) (7,8) se encuentra solamente la caracterización de los espectros y, por primera vez una asignación de las bandas del grupo NH_3^+ (stretching en la región $2900 - 3100 \text{ cm}^{-1}$ y respectivamente $2500 - 2650 \text{ cm}^{-1}$) y de deformación entre $1550 - 1600 \text{ cm}^{-1}$, según las interpretaciones que da Yariv (1969) por el grupo $-\text{NH}_3^+$ en una serie de montmorillonitas y vermiculitas saturadas con iones anilinio. Tampoco estos autores relacionan la formación de los complejos $(\text{Cu Cl}_4) \cdot \text{H}_2 \cdot 2\text{L}$ con la formación de un enlace de hidrógeno cuando estudian la estabilidad de los complejos $(\text{Cu Cl}_4) \cdot \text{H}_2 \cdot 2\text{L}$ (L = o,

m, p nitroanilina y o, m, p cloroanilina) en un trabajo publicado en el mismo año. Se persigue la hipótesis de que se trata de dos iones Cu Cl_4^{2-} y $\text{NH}_3^+ - \text{R}$ unidos por interacción puramente electrostática. La estabilidad de los complejos es mayor cuando la carga electrónica del átomo de nitrógeno es mayor (como consecuencia de las sustituciones en el anillo aromático). En efecto, la estabilidad de estos compuestos se mide en el trabajo de Cra-ciunescu, Fruma y Ghirvo (9) mencionado, por el efecto catalítico del Cu^{2+} en la descomposición del H_2O_2 . Hay una buena concordancia entre los valores del cálculo O.M. (Método de Huckel) por los valores de la carga Π electrónica sobre el átomo de nitrógeno y la estabilidad de los complejos, es decir, la fuerza de la interacción (imaginada típicamente electrostática) entre Cu Cl_4^{2-} y $\text{R} - \text{NH}_3^+$. Los complejos más estables son los de cloroanilina y para este compuesto, se encuentra también el más alto valor por la Q_n (carga Π electrónica del átomo de nitrógeno) ya que el cloro es un sustituyente muy electronegativo (9,10).

LOS COMPLEJOS MAS INESTABLES

Los complejos más inestables son los de nitroanilina, y la constante de velocidad de la reacción catalítica $2\text{H}_2\text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$ en presencia del Cu^{2+} , (muy grande), indica este fenómeno. Hay concordancia con el valor bajo de la densidad electrónica

sobre el átomo de nitrógeno en la m-nitroanilina (grupo $-\text{NO}_2$ atrae los electrones π del ciclo, y por esta deslocalización disminuye mucho la carga electrónica localizada sobre el grupo $-\text{NH}_2$).

En cuanto a una correlación entre los valores de la carga π electrónica del grupo $-\text{NH}_2$ y los desplazamientos de las bandas $\nu \text{ NH}_2$ sim y asim en los complejos $(\text{Cu Cl}_2) \cdot 2\text{L}$ ($\text{L} = \text{o}, \text{m}, \text{p}$, cloroanilina y nitroanilina), Craciunescu y Oancea (11) observan una correlación: cuando mayor es esta carga, mayor es el desplazamiento. Pero la falta de considerar las bandas del enlace de hidrógeno $2\text{HN} \text{ --- } \text{H}$ (situado a 2650 y 3000 cm^{-1}), en los complejos $(\text{Cu Cl}_4) \text{H}_2 \cdot 2\text{L}$ no le han sugerido de relacionar esta banda con la carga π electrónica del átomo de nitrógeno, y en última instancia de relacionar la fuerza del enlace de hidrógeno con la carga π electrónica.

En el capítulo dedicado a los espectros IR, y a la evaluación de la fuerza del enlace de hidrógeno en varios complejos de Cu^{2+} , mencionaremos más en detalle las investigaciones de la escuela de Kertes(12).

Kertes y sus colaboradores preparan una serie de complejos: $(\text{Fe Cl}_4) \text{H}_2 \cdot 2\text{L}$ ($\text{L} =$ aminas alifáticas de peso molecular grande como $(\text{Fe Br}_4) \text{H}_2 \cdot 2\text{L} -$ octilamino, di-dodecil-amino), y observan las relaciones entre el ligando y la fuerza del enlace de hidrógeno; determinan la afinidad protónica del Fe Cl_4 y Fe Br_4^- . También determinan, por interpolación los radios de estos aniones. Como obtención, Kertes (12)

recomienda la reacción entre el catión (es decir clorhidrato de la amina disuelto en éter) con una solución fuertemente clorhídrica de Fe Cl_3 o Fe Br_3 (es decir donde predominan las especies $(\text{Fe Cl}_4)^-$ y $(\text{Fe Br}_4)^-$). Por la evaporación del extracto etéreo se obtienen los complejos de color rojo y amarillo-rojo.

Willet (13) estudia por rayos X, los complejos $(\text{Cu Cl}_4) (\text{NH}_3^+ - \text{C}_2 \text{H}_5)_2$ y $(\text{Cu Br}_4) (\text{en H}_2)$ donde en = etilenodiamina, demostrando la estructura laminar de estos complejos, y la existencia del ión cuadrado plano Cu Cl_4^{2-} . El espaciado, para el caso de la dietilamina es 21 Å, y se observa en el caso del ión $(\text{Cu Br}_4)^{2-}$ una fuerte distorsión tetraédrica.

R.D.Willet (13), observó, por primera vez la relación que existe entre las distorsiones que actúan sobre el ión cuadrado plano $(\text{Cu Cl}_4)^{2-}$ y los colores de estos complejos (1968).

Según Willet, cuando opera una distorsión tetraédrica del anión Cu Cl_4^{2-} , el color del complejo es amarillo o amarillo-naranja. En el caso de la existencia de especies poliméricas, el color del complejo es rojo. Pensamos, que los complejos con piridina y sus derivados podrían presentar estas distorsiones ya que sus colores son amarillo-naranja - El mismo fenómeno ocurre con los complejos con quinoína y sus derivados y derivados halogenados de oxina (complejos anaranjados). Es de interés mencionar aquí, que R.D. Walton (14) preparó un complejo de Tl I_4^- con piridina, formulada $(\text{Tl I}_4) \text{Py H}$, cuya estruc-

tura es acicular. El complejo coloreado en naranja, contiene el anión (Ti I_4^-) . También obtiene el complejo con Py de cristalización $(\text{Py H})(\text{Te I}_4^-)$. py. La evidencia espectroscópica de la distorsión tetraédrica del Te I_4^- , se aprecia por la presencia de las frecuencias stretching) ν_3 y ν_2 a 148 y 127 cm^{-1} (Román).

El autor obtiene el complejo tratando con un exceso de H I (en acetronitrilo) que conduce a la formación de la especie Te I_4^- , la cual precipita a la adición de Piridina (14). Hay bastantes informaciones (15, 16) sobre unos complejos de los metales de transición de este tipo $(\text{Pd Cl}_4)(\text{CH}_2)_6\text{N}^+\text{H}_2$, $(\text{Pt Cl}_4)(\text{CH}_2)_6\text{N}^+\text{H}_2$, $(\text{Ir Cl}_6)(\text{CH}_2)_6\text{N}^+\text{H}_2$, $(\text{Rh Cl}_6)(\text{CH}_2)_6\text{N}^+\text{H}_2$ donde $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4 = \text{urotropina}$ (1970).

Pannentier (15) prepara este tipo de complejos por la adición de urotropina a la solución clorhídrica del ácido (obtenido por la adición de H Cl sobre la halogenuro respectivo). Los complejos de color amarillo y rojo, contienen el catión $(\text{CH}_2)_6\text{N}^+\text{H}_2$, ya que el átomo de nitrógeno se transforma en átomo terciario, por la fijación del protón. Las determinaciones de I R, (especialmente las bandas Pd - Cl alrededor de 325 - 350 cm^{-1} y N - H alrededor de 1400 cm^{-2}), la conductimetría y análisis termogravimétrico claramente indican compuestos bien definidos.

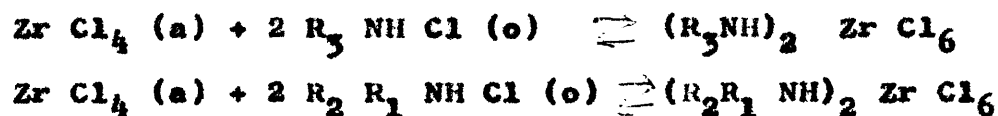
Por otra parte se conocen también complejos $(\text{Au Cl}_4)_3(+\text{H-NR})_3$ donde NR es trietilentriamina (W. Bradley y Basolo 1963). Estos complejos se han obtenido

por la reacción de $H(AuCl_4)$ ($PH = 2 - 4$) con el clorhidrato de la amina y tienen un aspecto acicular y de color amarillo.

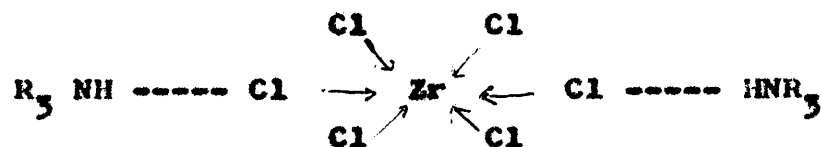
Sato y Watanabe (1971) preparan complejos de Zr^{IV} del tipo $(ZrCl_6)(NH_3^+ - R)_2$, cuando estudian la extracción del Zr^{4+} (de sus soluciones clorhídricas) por aminas alifáticas de gran peso molecular (18). Estas aminas son:

Di-n-octilamina, Benzoil-2-etil-octilamina, Tri-n-octilamina, Tri-n-dodecilamina, Tris-2-etilhexilamina, Ben-zil-di-n-dodecilamina, Ciclohexil di-n-dodecilamina, Ciclohexil-di-2-etil-octilamina.

Los complejos se obtienen por la reacción del clorhidrato de la amina (en benceno) con el anión $ZrCl_6^{2-}$ en solución acuosa acidulante.



La presencia de la banda NH^+ stretching (2600 cm^{-1}) indica un fuerte enlace de hidrógeno (18).



Un estudio exhaustivo del enlace de hidrógeno en este tipo de sales fue hecho por Petrov y sus colaboradores (1969) (19).

En los espectros $(ReO_4)(NH_3^+ - R)$, $R-NH_2 = de-$

derivado anilina o de aminas alifáticas y

$(\text{Re O}_4)(\text{Py H})$ donde p_y = derivado de piridina se evidencian por vez primera las regiones asignadas al enlace de hidrógeno, y se establece que el enlace de hidrógeno es más fuerte en la secuencia: amina primaria amina secundaria amina terciaria, hecho que coincide con la observación de Sato (18). Los complejos se obtienen por la adición de la amina, en benceno a una solución acuosa de ácido perrhenico (H Re O_4), (19).

P A R T E E X P E R I M E N T A L1. Síntesis y análisis de los complejos

Preparación de los complejos: $\text{Cu Cl}_4 \text{ H}_2 \cdot 2\text{L}$ ($\text{L}=\text{R-NH}_2$)

Para la obtención de los complejos del ión Cu Cl_4^{2-} habíamos utilizado una variedad de métodos: el método de Spacu (3), el método de Remy (1), y el método indicado por Petrov (19) en la obtención de los complejos $(\text{Re O}_4)\text{H}_2 \cdot 2\text{L}$. Las modificaciones de estos métodos, en especial a lo que se refiere al solvente utilizado para disolver al ligando L, están discutidos en función de la pureza de los compuestos obtenidos, su estado cristalino y rendimiento.

1.- Método de Spacu (3). A la mezcla (en relación 1:2) de Cu Cl_2 (disuelto en agua) y L (disuelto si es sólido en etanol), calentado y agitado se añade H Cl concentrado hasta que el precipitado marrón (debido a la formación del complejo neutro $(\text{Cu Cl}_2 \cdot 2\text{L})$ desaparece. La solución toma un color amarillo-verde y transparente. Concentrando esta disolución a reflujo cuando la solución llega aproximadamente a $1/3 - 1/5$ del volumen inicial, y enfriándola en una mezcla agua + hielo, o simplemente dejándola enfriar, precipitan los complejos: $(\text{Cu Cl}_4) \text{H}_2 \cdot 2\text{L}$ ($\text{L} =$ derivado de anilina) de color verde-amarillo laminar, $(\text{Cu Cl}_4) \text{H}_2 \cdot \text{L}$ ($\text{L} =$ derivado de bencidina) de color amarillo, laminar, $(\text{Cu Cl}_4) \text{H}_2 \cdot 2\text{L}$ ($\text{L} =$ piridina y sus derivados) de color naranja, acicular; $(\text{Cu}$

$\text{Cl}_4) \text{H}_2 \cdot 2\text{L}$ (L= derivado de quinoquina) amarillo, laminar.

Los complejos se filtran sobre un crisol filtrante G 3 y se lavan con gotas de alcohol + H Cl, y luego con eter + H Cl. Se guardan varios días en un desecador sobre Ca Cl_2 y K O H. El método de Spacu, lo habíamos modificado en el sentido que la disolución inicial de Cu Cl_2 no es en agua, sino en etanol, es decir, el mismo disolvente que se usa para disolver el ligando L. De esta manera el complejo neutro $\text{Cu Cl}_2 \cdot 2\text{L}$ que se forma, permanece en solución y no precipita, como en el caso en que el Cu Cl_2 se disuelve en agua. Además, se evita una posible hidrólisis parcial del complejo $(\text{Cu Cl}_4) \text{H}_2 \cdot 2\text{L}$.

Otra ventaja es que los complejos cristalizan en láminas más grandes y también parecen más puros.

No habíamos conseguido poner en evidencia una relación entre la pureza del complejo, su aspecto cristalino, etc., y los alcoholes utilizados como disolventes. En cambio si es cierto que, utilizando como disolvente un alcohol (preferentemente etanol) para el Cu Cl_2 , en vez de agua (Spacu) el rendimiento es mayor. Este método es particularmente recomendado para el caso en el que se trabaja con 2, 2' Dipiridilo, ya que de esta manera el complejo $(\text{Cu Cl}_4) \text{H}_2 \cdot 2\text{L}$, verde, se obtiene en forma muy bien cristalizada, al trabajar con Cu Cl_2 agua, este complejo, se presenta como un polvo amorfo, al menos en el sentido macroscópico de observación.

El método de Spacu, modificado de esta manera puede ser empleado en la preparación de todos los complejos de Cu^{2+} , ya que no requiere la existencia anterior del clorhidrato de amina. Se emplea también en la obtención del complejo $(\text{Cu Br}_4) \text{H}_2 \cdot 2 \text{ Anilina}$, solamente que se trabaja con H Br y Cu Br_2 .

2.- Preparación según el método de Remy (1):

Según el método de Remy (1) se preparan los complejos $[\text{Cu Cl}_4] \text{H}_2 \cdot 2\text{L}$ por la reacción en etanol entre Cu Cl_2 (anhidro) ó $\text{Cu Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y el clorhidrato de la amina.

Remy utilizó este método al trabajar con unas aminas alifáticas (como etil, metil, butil, isobutil amina y aminas terciarias: trimetilamina).

Sin embargo, utilizando este método habíamos conseguido obtener también los complejos con derivados de anilina y de bencidina. El complejo se obtiene, a veces, por la mezcla y agitación de los componentes (el caso de la anilina). Cuando el ciclo de la anilina tiene muchos sustituyentes, es necesario, sin embargo, el calentamiento de la mezcla de reacción. Los complejos se obtienen muy puros en grandes láminas. Se filtran y se lavan como se indica arriba.

El método de Remy (1), requiere todavía algunas condiciones, que limitan su utilidad.

a).- Es imprescindible disponer del clorhidrato L. H Cl . En algunos determinados casos (como de los

derivados de piridina, de derivados de aminopiridina, de quinoleína y sus derivados, dipiridilo, derivados halogenados de oxina) no se pueden obtener los clorhidratos en estado sólido.

Con aminas de gran peso molecular (como la tridodecil amina y otras utilizadas por Kertes (12), la preparación de los clorhidratos no es simple, es decir, no se obtiene el clorhidrato por la simple reacción entre una solución de H Cl y la amina.

b).- Por otra parte, el método de Remy (1) no es eficiente cuando el clorhidrato de la amina contiene agua como demuestra Sato (18) en 1970, en su intento de preparar complejos de Zn Zl_6^{2-} con clorhidratos de las aminas alifáticas de gran peso molecular; el clorhidrato no se obtiene anhidro (determinaciones de RMN).

La presencia de las moléculas de agua (incorporadas al clorhidrato) provocan una disminución del rendimiento, debido a la hidrólisis y descomposición del complejo.

3.- El método nuevo, Dondrio-Craciunescu:

A la solución de $(Cu Cl_4)^{2-}$ (preparado por la disolución de la cantidad de $Cu Cl_2$ de estequiometría $Cu Cl_2: L = 1:2$ en H Cl/ conc), se añade el clorhidrato de la amina (L.HCl) disuelto en la cantidad mínima de etanol.

L.H Cl (etanol)



Se calienta la mezcla, a reflujo, bajo fuerte agitación y al enfriarla precipitan los complejos.

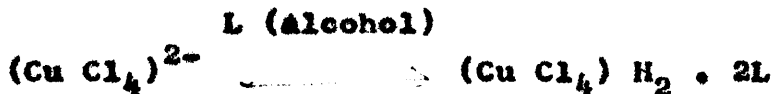
Por este método se preparan prácticamente complejos muy puros, con gran rendimiento siempre con la condición de tener a nuestra disposición el clorhidrato. También se puede utilizar el rendimiento de este método cuando el clorhidrato contiene moléculas de agua, ya que la reacción ocurre en el fuerte medio clorhídrico asociado, por la presencia del ión Cu Cl_4^{2-} .

Por otra parte, en el caso en que el clorhidrato del ligando no se puede aislar se utiliza una solución que contiene este clorhidrato L (alcohol) + H Cl), que reacciona con $(\text{Cu Cl}_4)^{2-}$.

Este método es de particular interés ya que prácticamente se puede utilizar en todos los casos. Siempre conviene disolver el ligando L en el mínimo de etanol, en esta segunda variante.

4.- Utilización del método de Petrov (19):

Petrov (19) ha obtenido complejos $(\text{Re O}_4) \text{H}_2 \cdot 2\text{L}$ por la reacción entre el ácido perrenico y el ligando (disuelto, si es sólido, en benceno). Utilizando este método:



obtenemos siempre los complejos muy bien cristalizados y en gran cantidad. Recomendamos la adición del ligando sin disolución previa en un solvente (alcohol

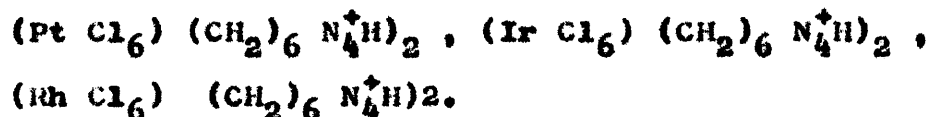
y benceno) cuando se trabaja con derivados líquidos de piridina y de quinoleína.

Cuando se trabaja con derivados de anilina con pocos sustituyentes electronegativos, sucede, a la adición de L sobre $(\text{Cu Cl}_4)^{2-}$, la formación inicial del clorhidrato L. H Cl que se encuentra como precipitado en la superficie de la solución de $(\text{Cu Cl}_4)^{2-}$. Sin embargo, si se trabaja con un ligero exceso de $(\text{Cu Cl}_4)^{2-}$ (es decir Cu Cl_2 : L 1:2) por calentamiento ulterior, el clorhidrato L.H Cl se disuelve y no impurifica el complejo $(\text{Cu Cl}_4) \text{H}_2 \cdot 2\text{L}$.

Si se trata con un exceso de ligando en estas condiciones, se puede llegar a la impurificación del complejo (como en el caso de la díciclohexilamina).

El complejo impurificado se puede separar mecánicamente del clorhidrato (blanco) que le impurifica.

Este mismo método fue utilizado por Pannetier (15,16) en la preparación de los complejos.



Preparación del complejo $(\text{Cu Cl}_4) \text{H}_2 \cdot 2$ Anilina

Este complejo fue preparado por Spacu en 1966. Lo habíamos preparado también por el método de Remy (1) de la siguiente manera:

A la solución de Cu Cl_2 / etanol (1,33 g Cu Cl_2 /

cantidad mínima de etanol) se añadió una solución (en etanol) de 2,10 gr. clorhidrato de anilina. Con agitación, a la temperatura ordinaria, precipitan láminas grandes amarillo verdosas del complejo. Se lavan con algunas gotas de etanol, eter y se desecan sobre Ca Cl_2 y K O H . El análisis indica:

Cu 16,09 teor 16,12 pract; Cl % \pm 36,04 teor
Cl = 35,87 pract.

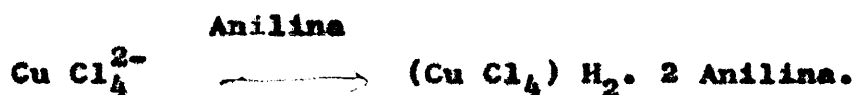
Por el método de Craciunescu-Doadrio, habíamos obtenido el mismo complejo de este modo: a la solución de 1,33 g Cu Cl_2 disuelto en la cantidad mínima de H Cl y calentado con agitación se añadió una disolución etanólica de 2,10 g. de clorhidrato. Con calentamiento y agitación, la solución tomó un color verde-amarillo. Por enfriamiento precipitan láminas verdes-amarillas del complejo. Se lavan con gotas de H Cl -etanol, eter y se deseca en un desecador sobre Ca Cl_2 y K O H .

Análisis: Cu teor 16,096 pract 16,03 %. Cl
teor: 36,04 Cl pract: 36,13 %.

Se puede obtener este compuesto, también por la adición de 1,60 ml. de anilina a la disolución de 1,33 g Cu Cl_2 en 15 cm^3 de H Cl . Calentando con agitación se separan las láminas del complejo. El complejo se filtra sobre G 3 y se lava con gotas de H Cl -etanol, eter y se deseca alternativamente en un desecador sobre Ca Cl_2 y K O H .

El complejo, verde-amarillo es insoluble en

solventes neutros (benceno, tolueno, C Cl_4 , cloroformo). Es soluble en H Cl concentrado en etanol, metanol, alcohol butílico y mezclas de los alcoholes con H Cl C. Es también insoluble en eter. Se descompone en solución acuosa, conduciendo a Cu^{2+} , como observa Spacu (3). Se presentó en láminas grandes (hasta 0,5 cm) de color verde-amarillo.



Análisis: Cu Teort = 16,09 % Cu pract = 16,04 %

Cl Teort = 36,04 % Cl pract = 36,0 %

$[\text{Cu Cl}_4] \text{H}_2$ Tolidina. Se prepara este complejo por los siguientes métodos:

1.- Método de Spacu: A la disolución acuosa ($5 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{O}$) que contiene 1,33 g Cu Cl_2 se añade con agitación y calentamiento 1,02 g tolidina disuelta en 10 cm^3 etanol. Se añadió después 30 cm^3 de H Cl c cuando la mezcla toma el color claro verde-amarillo. Por calentamiento, con reflujo de esta mezcla y fuerte agitación y después por enfriamiento de la mezcla concentrada se separa el complejo de color amarillo. Se filtra en un G 5, se lava con gotas de H Cl - etanol y se deseca en un desecador con Ca Cl_2 y H Cl . El complejo es insoluble en C Cl_4 , benceno, tolueno, eter, C Cl_3 y soluble en alcoholes y H Cl . En agua se descompone dando Cu^{2+} . Análisis= Cu % teor 20,45 %, Cu pract = 20,84 %. Cl % teor = 45,73% Cl pract = 44,93 %. Si la disolución de Cu Cl_2 se hace en etanol, la cantidad del complejo que resul-

ta es más grande.

2.- Método de Remy: A la solución de Cu Cl_2 en etanol (1,33 g Cu Cl_2 en 5 cm^3 etanol) se añadió una disolución etanólica del clorhidrato (1,38 g clorhidrato en 10 cm^3 etanol). Por calentamiento y agitación de la mezcla se separó el complejo que es laminar de color amarillo. Se filtró y se lavó como antes. Cu % teor = 20,45, Cu % pract = 20,63% Cl % teor = 45,73 %, Cl pract = 45,30 %.

3.- Método Craciunescu-Doadrio:

A la disolución que contiene 1,33 g Cu Cl_2 disuelto en el mismo de H Cl , se añadió una disolución etanólica del clorhidrato (1,30 g clorhidrato en 10 cm^3 de etanol). Por calentamiento con agitación la mezcla tomó el color amarillo. Después de concentrarla a 1/5 del volumen inicial) y por enfriamiento, precipita el complejo laminar. Se lava con H Cl concentrado, etanol + eter y se deseca sobre K O H .

Análisis: Cu teor = 20,45 %, Cu pract = 20,40 %, Cl teor = 45,73 %, Cl pract = 44,6 %.

4.- Se puede también añadir al ligando (L) disuelto en etanol (1,02 g. de toluidina en 5 cm^3 etanol) a una disolución clorhídrica de 1,5 g. Cu Cl_2 . Por calentamiento de la mezcla (en la cual antes de calentarla se observa el precipitado blanco de toluidina. H Cl) y agitación enérgica y después por enfriamiento se obtiene el complejo. Es necesario pro-

curar que la cristalización del complejo $(\text{Cu Cl}_4) \text{H}_2$. 2L ocurra cuando hay todavía un volumen grande de la mezcla, con el fin de procurar que el L. H Cl no reaccionado quede en la solución y no precipite con $(\text{Cu Cl}_4) \text{H}_2$ L. El complejo se lava bien con H Cl-etanol (para eliminar las eventuales impurezas de L.H Cl), y se desecó como habíamos previamente indicado. Análisis: Cu teor = 20,45 %, pract Cu = 20,40 %. Cl teor = 45,73 % Cl pract = 45,01 %.

$(\text{Cu Cl}_4) \text{H}_2$. 2L L= Meta-aminebencentrifluoruro

1.- Preparación según el método de Spacu (3)

A la solución etanólica que contiene 1,35 g $\text{Cu Cl}_2/10 \text{ cm}^3$ etanol se añadió 3,25 cm^3 del ligando en 5 mm^3 etanol. La mezcla, que tiene color marrón, se agita y se calienta, cuando se añadió 30 cm^3 H Cl concentrado. Se continúa el calentamiento de la mezcla hasta que su volumen llega a 5 - 10 cm^3 (este calentamiento es acompañado de agitación). Después se enfría la mezcla en un baño de agua más hielo, cuando cristaliza el complejo en láminas verde-amarillo. Se filtró en un crisol G 3 y se lavó con gotas de una mezcla H Cl- etanol. Se guardó en un desecador con Ca Cl_2 y H Cl.

Análisis: Cu teor % = 11,924, Cu pract= 12,0 %, Cl teor % = 26,66, Cl pract = 25,47 %.

2.- Método de Remy.

A una disolución que contiene 1,33 g Cu Cl_2 /5 cm^3 etanol se añadió una solución del clorhidrato de meta-aminobencentrifluoruro en etanol (3,8 g clorhidrato en 10 cm^3 etanol). Al agitar y calentar la mezcla no se produce la aparición del precipitado complejo, ni la adición de eter produce la aparición del complejo. Probablemente este hecho es debido a que el clorhidrato contiene moléculas de agua y que el complejo que se forma, se hidroliza. Sin embargo, la adición de H Cl concentrado y el calentamiento de la mezcla a reflujo, seguido de un brusco enfriamiento precipitan el complejo. Se filtra sobre G 4, y se lava como indicamos previamente. Se guardó en un desecador con Ca Cl_2 y K O H.

Análisis: Cu % teórico = 11,92, Cu % pract = 11,87 %, Cl % = 26,66 % Cl % pract = 24,3 %.

3.- Método de Craciunescu-Doadrio:

A una disolución clorhídrica de Cu Cl_2 (1,33 g Cu Cl_2 en 15 cm^3 H Cl concentrado) se vierte una disolución etanólica del clorhidrato de meta-aminobencentrifluoruro (3,5 g clorhidrato/10 cm^3 etanol). Con agitación fuerte y al calentar la mezcla hasta un volumen de 5 - 6 cm^3 , cristalizan a la temperatura ambiente láminas grandes (hasta 0,4 cm^3) del complejo verde-amarillo. Se filtra en un G 3, se lavan con gotas de H Cl + etanol y se deseca como indicamos arriba.

Análisis: Cu % teor = 11,92, Cu % pract= 11,85 %
Cl teor % = 26,66 %, Cl pract = 24,41 %.

4.- A una solución que contiene 1,33 g Cu Cl₂/10 cm³ H Cl concentrado, calentado y con agitación se añade 3,0 g del ligando (su amina-benzotrifluoruro) en 5 cm³ etanol. Inmediatamente la mezcla adquiere color amarillo-verde. Continuando la agitación y el calentamiento (reflujo) de la mezcla hasta un volumen de 5 cm³ y enfriando después la mezcla (a la temperatura ambiente) se obtienen láminas verde-amarillo del complejo. Es imprescindible, en este caso, que la adición del ligando se haga cuando la solución que contiene Cu Cl₄²⁻ es ya calentada. De este modo el clorhidrato del ligando (clorhidrato de m-Aminobenzotrifluoruro), que se forma como precipitado blanco es dispersado y disuelto en la disolución que contiene Cu Cl₄²⁻. Además se trabaja con un exceso de Cu Cl₄²⁻, de tal manera que la estequiometría Cu : L 1:2 es prácticamente 1,3 : 2 ó 1,5 : 2. Se evita de esta manera la impurificación del complejo Cu Cl₄ H₂ . 2L con el clorhidrato L. H Cl, pero el rendimiento es más pequeño que en el método anterior. El complejo se filtra en un G 5 ó G 4 y se lava con H Cl y después con etanol (o con una mezcla 1:1 = H Cl: etanol). Se deseca en un desecador con Ca Cl₂ y con K O H.

Análisis: Cu % teor = 20,45 %, Cu % pract= 2,02%.
Cl pract = 65,73 %, Cl pract = 44,85 %.

Preparación del complejo $(\text{Cu Cl}_4) \text{H}_2$ δ -Fenilendiamina.

1.- Método de Spacu.

A una disolución que contiene 1,33 g Cu Cl_2 en 5 cm^3 etanol, se añade (a 60° - 80° C) con agitación una disolución del ligando (1,08 g en 5 cm^3 etanol). Se continúa el calentamiento y la agitación de la mezcla color marrón que contiene también el complejo neutro $\text{Cu Cl}_2 \cdot \delta\text{-fenilendiamina}$, como precipitado. Al añadir 20 cm^3 de H Cl concentrado, el color de la mezcla pasa a amarillo claro ya que el precipitado ha desaparecido. Inicialmente Spacu disolvía el Cu Cl_2 / agua, nosotros habíamos utilizado etanol para impedir la posible hidrólisis o descomposición del complejo $[\text{Cu Cl}_4] \text{H}_2 \delta\text{-fenilendiamina}$ que, es estable solamente en ausencia del agua.

Se calienta la mezcla hasta que el volumen llega a 8 - 10 cm^3 . Por enfriamiento en un baño con hielo se obtienen finas láminas, transparentes, verde-amarillas del complejo. Se filtra en un G 3 y se lava con unas gotas de una mezcla H Cl -etanol. Lavando el complejo, se producen unas pérdidas ya que él es soluble en dicha mezcla (H Cl : etanol = 1:1), pero es imprescindible hacer esta operación. Se deseca en un desecador con Ca Cl_2 y K O H . El complejo es soluble en alcoholes e insoluble en C Cl_4 , C S_2 , CH Cl_3 y en derivados de benceno. Se descompone por el agua eliminando iones Cu^{2+} .

Análisis:

2.- El método de Remy:

Al reaccionar Cu Cl_2 / eter con el clorhidrato de o-fenilenodiamina /eter no se obtiene en estado sólido el complejo. La mezcla toma el color amarillo claro (como en el método anterior debido a la formación del complejo $[\text{Cu Cl}_4] \text{H}_2$ o-fenilenodiamina), pero debido a la gran solubilidad de este complejo en etanol, no precipita más que cuando el volumen de la mezcla es muy reducido (por calentamiento). Naturalmente de esta manera se impurifica con el clorhidrato. Sin embargo, la adición de H Cl concentrado en esta mezcla favorece la precipitación cuando se enfría la mezcla del complejo.

Se lava y se deseca como habíamos indicado previamente.

3.- Método de Doadrio-Gracunevici:

A la solución que contiene 1,33 g Cu Cl_2 / 10 cm^3 H Cl concentrado, calentada y con agitación se añade una disolución que contiene 1,32 g clorhidrato de o-fenilenodiamina en 5 cm^3 etanol. Con agitación fuerte y con calentamiento, el color de la mezcla pasa a verde-amarillo. Cuando el volumen de la mezcla de reacción llega a 5 - 8 cm^3 , se interrumpe la agitación y se deja enfriar a la temperatura ambiente. Se obtiene el complejo en láminas de 0,2 - 0,4 cm muy finas y transparentes. Se filtra y se lava con una mezcla etanol - H Cl concentrado. Se guarda sobre K O H y Ca Cl_2 en un desecador. El complejo

es muy soluble en todos los alcoholes (etílico, metílico, butílico) y completamente insoluble en solventes como benceno, tolueno, C Cl_4 , eter.

Análisis:

4.- Si se añade a una disolución de 1,33 g Cu Cl_2 /15 ml. H Cl / (calentada) una disolución etanólica de 1,08 g o-fenilenodiamina/5 ml. etanol, calentando y con agitación el color de la mezcla es amarillo-verde. Cuando por la concentración de los solventes el volumen llega a 5 - 8 ml., la mezcla se enfría al medio ambiente (o en un baño con hielo) y precipita el complejo. El complejo se lava con una mezcla de H Cl - etanol (2:1) y se guarda en un desecador con Ca Cl_2 y K OH .

Si utilizamos en vez de etanol otro alcohol (metanol, butanol, isobutanol) la reacción evoluciona de la misma manera. También se puede lavar el producto primeramente con gotas de H Cl y después con gotas de una mezcla de H Cl - etanol (1:1).

Preparación del complejo:

$(\text{Cu Cl}_2)_2 \text{H}_2$ Bis (3 metil-4 aminofenil) metano

1.- Método de Spacu:

Es una disolución que contiene 1,33 g Cu Cl_2 /5 ml. etanol, se añadió (con agitación fuerte y calentamiento) una disolución etanólica del ligando (2,26 g Bis (3 metil - 4 amina) fenil-metano) en 10 ml. eta-

nol). La mezcla se calienta hasta 80° con agitación y toma el color marrón debido a la formación del complejo neutro ($\text{Cu Cl}_2 \cdot \text{L}$). Se añadió 25 ml. de H Cl concentrado, cuando el precipitado del complejo se disuelve. La mezcla toma el color verde-amarillo claro; se continúa la ebullición a reflujo agitando la mezcla hasta que el volumen queda cerca de 5 - 8 ml. Al enfriar en un baño de hielo la mezcla, precipita el complejo de color amarillo. Se filtra sobre un crisol G-4 y se lava con etanol-H Cl concentrado (1:1). Se puede también lavar después con una mezcla H Cl- etar (2:1) y se deseca sobre K O H y Ca Cl_2 .

El complejo es muy inestable en agua promoviendo iones Cu^{2+} . Insoluble en hidrocarburos y solventes orgánicos, se puede disolver en una mezcla H Cl: etanol (1:1).

Análisis:

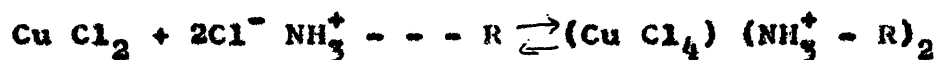
Cu teórico % = 14,614 %, Cu pract 13,87 %

Cl teórico = 32,68 %, Cl pract % = 33,12 %

2.- Método de Remy:

Como el clorhidrato del ligando se obtiene hidratado y como no se puede eliminar totalmente su contenido en agua por calentamiento ocurren procesos de descomposición del ligando, ya que el color de clorhidrato pasa de blanco a marrón-negro. La obtención por el método de Remy es poco recomendada: el

complejo se disocia en la solución etanólica (debido a la presencia del agua incorporada al clorhidrato); también se desplaza el equilibrio a la izquierda.



Por esta razón si se añade H Cl concentrado se puede obtener el complejo.

Entonces actuamos de esta manera:

A la disolución etanólica de 1,33 g Cu Cl₂ en 5 ml. de etanol se añade 3,1 g de clorhidrato de Bis (3 metil- 4 NH₂) (fenil)₂metano en 10 ml. de etanol. La mezcla se calienta con agitación y al cabo de unos minutos se incorporan 20 ml. de H Cl concentrado, prosiguiendo el calentamiento a 80°C y la agitación, hasta que el volumen de la mezcla llega a unos 5 ml. - 8 ml. Precipita el complejo. Las otras operaciones como la filtración y el lavado se prosiguen como se menciona arriba.

Análisis:

Cu teor. = 14,614 %, Cu pract. = 14,03 %
Cl % teor= 32,68 %, Cl pract. = 31,50 %

Método de Doadrio-Craciunescu.-

Al añadir a la disolución clorhídrica del Cu Cl₂ (1,32 g Cu Cl₂/ 10 ml. H Cl) una disolución eta-

nólica del clorhidrato de Bis (3 metil-4-amino) (fenimetano) - 3,1 g clorhidrato en 5 ml. etanol, al calentar sobre un baño de maría y con agitación esta mezcla se obtiene una solución de color amarillo que contiene el complejo. Por enfriamiento de esta solución (cuando llega a un volumen de 4-5 ml.) precipita el complejo amarillo-verde. Se filtra, se lava y se seca como indicamos arriba. Se guarda en un desecador con KOH y $CaCl_2$.

Cl teor % = 14,61 %, Cu pract. = 14,91 %

Cl teor = 32,68 %, Cl pract. = 30,57 %

4.- Al añadir a una solución clorhídrica que contiene el anión $CuCl_4^{2-}$ (1,33 g $CuCl_2$ en 15 ml. HCl concentrado), calentada a 80° con agitación fuerte, una disolución etanólica del ligando (Bis (3 metil - 4 amino) fenil-metano) 3 g / 10 ml. etanol y al calentar hasta que el volumen de la mezcla se reduce a 10 ml. precipita el complejo de color amarillo.

El complejo se filtró sobre un G 5 y se seca como previamente se ha indicado.

El complejo es soluble en alcoholes (etano, butanol, isobutanol, alcohol amílico) y completamente insoluble en éter, CCl_4 , CS_2 , $CHCl_3$, benceno y tolueno. En agua se descompone produciendo iones Cu^{2+} .

Análisis del complejo:

Cu teor = 14,614 %, Cu pract = 14,01 %

Cl teor = 32,68 %, Cl pract = 30,53 %

Obtención del complejo $\text{Cu Cl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{L}$ [L =

Diciclohexilamina]

1.- Método de Spacy.-

A la disolución etanólica que contiene 1,33 g Cu Cl_2 /10 ml. etanol se añade con agitación y gota a gota una disolución etanólica del ligando (1,8 ml. diciclohexilamina/10 ml. etanol).

La mezcla obtenida de color marrón, que precipita, se calienta con agitación; después se añaden 20 ml. de HCl concentrado. La mezcla aparece inmediatamente muy clara y de color amarillo. Se continúa el calentamiento de dicha mezcla (reflujo a 80°C) y al llegar a un volumen de 10 ml. se empieza a enfriar el vaso de reacción precipitando el complejo de color amarillo-naranja, después de un día. Se filtra el complejo y se lava con HCl y etanol y se seca después en un desecador.

Si en vez de trabajar con una disolución etanólica de Cu Cl_2 , se trabaja con una disolución acuosa de Cu Cl_2 finalmente se obtiene el complejo (amarillo) en cristales muy bien definidos pero impurificados con cristales blancos (de clorhidrato de ciclohexilamina).

De todas maneras, una vez secado el producto se puede hacer una buena separación mecánica de los cristales del complejo $(\text{Cu Cl}_4) \text{H}_2 \cdot 2\text{L}$ (ciclohexilamina) y Diciclohexilamina clorhidrato, ya que estos cristales son muy grandes.

Análisis:

Cu teor. = 11,40 %, Cu pract. = 10,73 %

Cl teor. = 24,89 %, Cl pract. = 25,1 %

2.- Método de Remy.-

Al mezclar las dos disoluciones etanólicas (1,33 g Cu Cl_2 en 10 ml. etanol) y (4,0 g clorhidrato de Diciclohexilamina/20 ml. etanol), y al calentarlas con agitación no ocurre la precipitación del complejo, que queda en la solución. Esto puede ser debido al hecho de que el clorhidrato diciclohexilamina contiene agua y que, de esta manera en el medio alcohólico no se alcanza la acidez necesaria para que precipite el complejo. Sin embargo, al añadir a la mezcla de reacción 15 ml. H Cl concentrado y al seguir calentando y después enfriando, precipita el complejo $[\text{Cu Cl}_4] \text{H}_2 \cdot 2$ Diciclohexilamina de color amarillo.

3.- Método de Deadrie-Craciunescu.-

. A una disolución clorhídrica que contiene 1,33 g Cu Cl_2 / 20 ml. H Cl concentrado se añade, (en ca-

liente y con fuerte agitación) una solución etanólica del clorhidrato de dicitclohexilamina (3,5 g clorhidrato en 10 ml. etanol). Cuando el volumen de la mezcla queda reducido por evaporación a 10 ml. se cesa de calentar. La mezcla, es de color amarillo, se deja enfriar al medio ambiente y, después, de un día aparecen al fondo de la solución los cristales puros, amarillos de 0,2 cm del complejo. Se filtra en un crisol G 4, se lavan con una mezcla (etanol - H Cl concentrado) y se desecan sobre K O H. El complejo se disuelve rapidamente en el agua y se disuelve muy bien en H Cl, etanol. En los solventes hidrocarbonados y clorhidrocarburos es muy insoluble.

Análisis:

Cu teor = 11,14 %, Cu pract. = 11,12 %

Cl teor = 24,84 %, Cl pract. = 23,75 %

4.- A una solución clorhídrica (1,33 g Cu Cl₂ en 10 ml. H Cl concentrado) se añade una disolución que contiene 3,2 g clorhidrato de dicitclohexilamina en 5 ml. de agua. La mezcla de color amarillo se calienta a reflujo, con agitación, al baño de maría. Se filtra y se lava el complejo como indicamos previamente. El complejo, muy puro, es precipitado de la solución, después de ser guardada la mezcla a la temperatura ambiente un día.

Análisis:

Cu teor = 11,14 % Cu pract = 11,131 %

Cl teor = 24,89 % Cl pract = 23,69 %

Preparación del complejo $[\text{Cu Cl}_4] \text{H}_2 \cdot 2\text{L}$

L = 2 fluore 5 amino tolueno

1.- Método de Spasú.-

A una disolución etanólica que contiene 1,33 g de Cu Cl_2 en 10 ml. etanol, se añade (con agitación y calentamiento) una disolución etanólica del ligando (2,5 g de 2 F-5 amino-tolueno en 10 ml. etanol). La mezcla obtenida tiene un color marrón-negro debido a la formación del complejo neutro $\text{Cu Cl}_2 \cdot 2 (2\text{F} - 5 \text{NH}_2 \text{tolueno})$.

Se añade 20 ml. de H Cl concentrado y se continúa el calentamiento de la mezcla, que ya tiene un color amarillo-claro, Cuando el volumen de la mezcla, por evaporación llega a 6 ml. - 8 ml. se interrumpe el calentamiento y la agitación. Al enfriarse lentamente la mezcla precipita el complejo de color verde amarillo en láminas. Se filtra se lava y se deseca como previamente hemos indicado.

Análisis:

Cu teor = 13,84 % Cu pract. = 13,02 %

Cl teor = 30,97 % Cl pract. = 28,55 %

2.- Método de Remy.-

Al mezclar dos soluciones, una de 1,33 g Cu Cl_2 /10 ml. etanol y otra de 3,2 g. clorhidrato de $2\text{F} - 5\text{NH}_2$ tolueno/ 10 ml. etanol, no se obtiene el complejo.

Este hecho es debido al contenido de agua incorporado en el clorhidrato.

3.- Método de Doadrio-Craciunescu.-

Por la reacción entre una solución fuertemente clorhídrica de Cu Cl_2 (1,33 g Cu Cl_2 /10 ml. H Cl concentrado) con una solución etanólica de clorhidrato de $2\text{F} - 5\text{NH}_2$ tolueno (3,2 g clorhidrato/ 5 ml. etanol), se obtiene una mezcla de reacción de color amarillo-verde. Se calienta a reflujo y cuando el volumen llega a 7 - 8 ml. se empieza a enfriar. Precipitan, después de algunas horas, láminas verde-amarillo del complejo. Se filtra en un G 3, se lava con algunas gotitas de H Cl - etanol y se deseca en un desecador con Ca Cl_2 y H_2O H. El complejo, muy bien cristalizado (láminas de 0,2 - 0,5 cm) es insoluble en los solventes orgánicos, CS_2 y muy soluble en etanol y H Cl concentrado.

Análisis:

Cu teor. = 13,84 % Cu pract = 13,02 %

Cl teor. = 30,97 % Cl pract = 28,75 %

4.- Trabajando en las mismas concentraciones pero añadiendo en vez del clorhidrato el ligando puro ($2F - 5 NH_2$ tolueno, 2,5 g/10 ml. etanol) se puede también obtener el complejo. Se requiere, sin embargo, una mayor agitación de la mezcla y también que la adición de la amina se efectúe en la solución de $Cu Cl_4^{2-}$ calentada a reflujo.

Obtención del complejo $[Cu Cl_4] H_2 \cdot 2L$ ($L = 2F-4NH_2$ tolueno.)

1.- Método de Spacu.-

A la disolución etanólica que contiene 1,33 g $Cu Cl_2$ / 5 ml. etanol se añade con agitación y calentamiento, gota a gota, una disolución etanólica del ligando (2,5 g $2F-4NH_2$ tolueno en 5 ml. etanol). Precipita el complejo neutro de color bruno-negro y la solución toma este color. Continuando el calentamiento y la agitación se añade 20 ml. de HCl concentrado. El precipitado desaparece y la mezcla toma el color verde-amarillo claro. Se continúa con el calentamiento, a reflujo, hasta que la solución llega a unos 5 - 8 ml. (por concentración). Enfriándola, precipita después de un día el complejo laminar de color verde-amarillo.

Análisis:

Cu teor % = 13,84 % Cu pract. % = 12,95

Cl teor % = 30,97 % Cl pract. % = 28,49

2.- Método de Remy.-

Al reaccionar dos soluciones, una que contiene Cu Cl_2 (1,35 g Cu Cl_2 / 5 ml. etanol) y otra que contiene el clorhidrato de $2\text{F} - 4\text{NH}_2$ tolueno (3,2 g clorhidrato en 10 ml. etanol) el color de la mezcla de reacción pasa a verde-amarillo, debido a la formación del complejo $\text{Cu Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{L}$ en solución. Sin embargo, al calentar la mezcla, al concentrarla y enfriarla, no precipita el complejo laminar. Este hecho es debido a lo que el clorhidrato de $2\text{F} - 4\text{NH}_2$, preparado en laboratorio, contiene agua y es precisamente el agua quien desplaza el equilibrio de la formación del complejo $(\text{Cu Cl}_4) \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{L}$ y quien también lo hidroliza.

3.- Método de Doadrio-Craciunescu.-

A una solución que contiene el anión Cu Cl_4^{2-} (1,35 g Cu Cl_2 / 10 ml. HCl concentrado) se vierte, con calentamiento y agitación una solución etanólica del clorhidrato de $2\text{F} - 4\text{NH}_2$ tolueno (3,2 g clorhidrato / 5 ml. etanol). Al calentar la mezcla a reflujo y con agitación fuerte, toma el color verde-amarillo claro. Se continúa la concentración de la mezcla de reacción hasta un volumen de 5 - 8 ml. Al enfriarla y después de dos horas precipita el complejo en láminas verde-amarillas.

Preparación del complejo: $(\text{Cu Cl}_4) \text{H}_2 \cdot \text{L}$

(La bencidina.)

1.- Método de Spacu (también empleado por Maracovici).

A una disolución etanólica de 1,33 g $\text{Cu Cl}_2/5$ ml. etanol se añade una solución etanólica de bencidina (1,74 g bencidina/10 ml. etanol). Se calienta la mezcla que contiene el precipitado bruno - negro de $(\text{Cu Cl}_2 \cdot \text{Bencidina})$, y se añade, agitando, unos 15 ml. H Cl concentrado. Instantáneamente desaparece el precipitado y la solución toma el color amarillo. Se concentra la solución hasta que llega a un volumen de unos 10 ml. Enfriándola precipita en unas pocas horas el complejo de color amarillo. Se filtra en un G 4 y se lava con algunas gotas de una mezcla H Cl - etanol. El complejo es muy soluble en etanol H Cl y completamente insoluble en C Cl_4 , C S_2 , C H Cl_3 , benceno, nitrobenzene, tolueno, formanida. Se deseca en un desecador con Ca Cl_2 .

Análisis:

Cu teor = 11,41 % Cu pract = 11,93 %

Cl teor = 25,51 % Cl pract = 26,31 %

2.- Método de Remy.

Mezclando las disoluciones etanólicas de Cu Cl_2 y clorhidrato de bencidina (en una proporción 1:2 ó

1:1,5) no se puede obtener el complejo. Este hecho es debido a la presencia de moléculas de agua en el clorhidrato. Sin embargo, la adición de 15 ml. de H Cl a esta mezcla, seguida de un calentamiento adecuado y de una concentración hasta un volumen de 5 - 8 ml. conduce a la formación del complejo amarillo. Se lava, se filtra y se deseca como habíamos indicado previamente.

Análisis:

Cu teor = 11,41 Cu pract = 11,0 %

Cl teor = 25,51 Cl pract = 23,02 %

3.- Método de Doadrio-Craciunescu.-

Si añadimos una solución etanólica del clorhidrato de bencidina (4,1 g clorhidrato en 10 ml. etanol) a una solución clorhídrica que contiene el anión complejo Cu Cl_4^{2-} (1,33 g Cu Cl_2 en 15 ml. H Cl concentrado) la mezcla obtenida toma rápidamente el color amarillo asociado con la presencia del complejo $[\text{Cu Cl}_4]\text{H}_2 \cdot \text{Bencidina}$. Al calentar a reflujo y bajo fuerte agitación, de esta mezcla se puede (por enfriamiento) obtener el complejo amarillo. Se filtra, se lava y se deseca como en el método anterior.

Análisis:

Cu teor = 11,41 % Cu pract = 11,12 %

Cl teor = 25,51 % Cl pract = 24,3 %

Preparación del complejo $(\text{Cu Cl}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{L}$

L = 2,5 dicloroanilina

1.- Método de Spacu.-

A una disolución etanólica de 1,33 g Cu Cl_2 /10 ml. etanol se añade gota a gota, una disolución etanólica de 2,5-dicloroanilina (1,62 g/10 ml. etanol). La mezcla toma el color bruno-marrón debido a la formación del complejo neutro $\text{Cu Cl}_2 \cdot 2$ (2,5-dicloroanilina) soluble en alcohol. Sin embargo, se puede trabajar según las indicaciones originales de Spacu (para la síntesis de estos complejos) con una disolución acuosa de Cu Cl_2 , en cuyo caso se forma un precipitado bruno $\text{Cu Cl}_2 \cdot 2$ (2,5 dicloroanilina). Se añaden después unos 20 ml. de H Cl concentrado y se calienta la mezcla a reflujo y con fuerte agitación; la mezcla toma un color amarillo claro y el precipitado inicial del complejo neutro desaparece. Seguimos concentrando la mezcla hasta un volumen de 8 - 10 ml. y al interrumpir el calentamiento y la agitación cristaliza el complejo después de unas horas en láminas amarillas. Se filtra en un G 4 y se lava con etanol y H Cl concentrado. Se deseca en un desecador con Ca Cl_2 y K O H .

Análisis:

2.- Método de Remy.-

Como en el caso del complejo con benecidina, el clorhidrato de 2,5-dicloroanilina tiene incluida agua de cristalización. Por esta razón al mezclar las disoluciones de Cu Cl_2 en etanol (1,33 g Cu Cl_2 /5 ml. etanol) y del clorhidrato de 2,5 dicloroanilina (4,0 g/10 ml. etanol) no se obtiene el complejo $(\text{Cu Cl}_4) \text{H}_2 - 2(2,5\text{-dicloroanilina})$ debido a la posible hidrólisis del producto.

$\text{Cu Cl}_2 + 2 (2,5\text{-dicloroanilina}) \text{H Cl} \rightleftharpoons (\text{Cu Cl}_4) (2,5\text{-dicloroanilina}) \text{H}_2$. Sin embargo, la adición de unos 20 ml. de H Cl concentrado y el calentamiento (a reflujo) de la mezcla, que ya toma el color amarillo, conduce a la obtención del complejo. Se lava, se filtra y se deseca como indicamos arriba.

Análisis:

Cu teor = 11,92 %	Cu pract = 12,03 %
Cl teor = 26,66 %	Cl pract = 27,10 %

3.- Método de Doadrio-Craciunescu:

Reaccionando dos soluciones, una que contiene el anión complejo Cu Cl_4^{2-} (1,33 g Cu Cl_2 en 15 ml. H Cl) y otra que contiene el clorhidrato (en 10 ml. etanol), por calentamiento a reflujo se consigue obtener una disolución en la cual existe el complejo

$[\text{Cu Cl}_4] \text{H}_2 \cdot 2$ (2,5-dicloroanilina). Concentrando el volumen de esta solución amarilla clara, hasta unos 6 - 8 ml., y enfriando, suelen obtenerse láminas amarillas del complejo. En lo que concierne al procedimiento de filtración y lavado se siguen las mismas prescripciones generales: se lava con una mezcla H Cl- etanol y se deseca en un desecador con Ca Cl_2 y K O H. Debido a la gran solubilidad del complejo en H Cl y etanol, se recomienda lavar el complejo con unas gotas de una mezcla de H Cl concentrado-etanol (2:1), para evitar las pérdidas. El complejo es además insoluble en C Cl_4 , CS_2 , eter e hidrocarburos aromáticos.

Análisis:

Cu teor = 11,92 %	Cu pract = 11,27 %
Cl teor = 26,66 %	Cl pract = 25,39 %

4.- Al añadir a una disolución clorhídrica de Cu Cl_2 (1,33 g Cu Cl_2 /15 ml. H Cl) la amina disuelta en etanol (3,2 g 2,5-dicloroanilina/10 ml. etanol) y al calentar esta mezcla, se puede también obtener el complejo muy bien cristalizado. Recomendamos que la solución que contiene Cu Cl_4^{2-} esté caliente en el momento de añadir la amina, con el fin de obtener una perfecta disolución del clorhidrato de 2,5-dicloroanilina. Si la adición se hace a la temperatura ambiente suelen obtenerse cristales blancos-amarillos del clorhidrato que tiene un color amarillo-verde y concentrándolo hasta unos 5 - 10 ml.

se obtiene, después de unas horas el complejo laminar $(\text{Cu Cl}_4) \text{H}_2 \cdot 2(2,5\text{-dicloroanilina})$.

Se lava con gotas de H Cl - etanol y se deseca en un desecador con Ca Cl_2 y K O H .

Análisis:

$\text{Cu teor} = 11,92 \%$	$\text{Cu pract} = 11,03 \%$
$\text{Cl teor} = 26,66 \%$	$\text{Cl pract} = 27,1 \%$

Preparación del complejo $(\text{Cu Cl}_4) \text{H}_2 \cdot \text{L}$
($\text{L} = 4,4\text{-diaminodieciclohexilmetano}$)

1.- Método de Spacu.-

En una disolución etanólica de $\text{Cu Cl}_2/1,33 \text{ g}$ Cu Cl_2 en 15 ml. etanol) se añade, agitando y calentando (a reflujo) una disolución etanólica del ligando (4,4 diaminodieciclohexil meta) (1,40 g/10 ml. etanol).

La mezcla toma color marrón y aparece un precipitado marrón (el complejo neutro $\text{Cu Cl}_2 \cdot \text{L}$). Se añade después 20 ml. de H Cl concentrado cuando el color marrón del complejo neutro desaparece. Por tanto, la mezcla toma color amarillo verde, debido a la existencia en solución del complejo $\text{Cu Cl}_4 \text{H}_2 \text{L}$. Se continúa el calentamiento de la mezcla de reacción con fuerte agitación, hasta que el volumen llega a unos 10 - 15 ml. Enfriándolo precipita en

algunas horas el complejo de color amarillo verde. Se filtra en un crisol G 4, se lava con gotas de una mezcla de H Cl concentrado - etanol = 1:1 y se deseca en un desecador con Ca Cl₂ y K O H. El complejo es muy soluble en etanol y por esta razón se recomienda lavarlo con muy poca cantidad de H Cl - etanol. Insoluble practicamente en C Cl₄, CS₂, C H Cl₃, C₆ H₆ y otros hidrocarburos normales.

Análisis:

Cu teor = 18,51 %	Cu pract = 19,04 %
Cl teor = 40,51 %	Cl pract = 41,23 %

2.- Método de Remy.-

Per el método de Remy, no se suele obtener el complejo, ya que el clorhidrato preparado por nosotros tiene agua de cristalización. Por tanto, el complejo Cu Cl₄ H₂ L que se forma en las soluciones etanólicas, se hidroliza o existe en muy poca cantidad.

Al mezclar una disolución de 1,33 g Cu Cl₂/10 ml. etanol con una disolución de 2,1 g clorhidrato de 4,4-diaminodiciclohexilmetano/10 ml. etanol, ni siquiera la mezcla toma el color amarillo característico del complejo (Cu Cl₄) H₂ L. Sin embargo, calentando a reflujo, la mezcla toma el color amarillo. Al enfriarla, este color desaparece; la mezcla mantiene el color verde-azul del Cu Cl₂. Concentrando

no precipita el complejo, sino que se suele obtener una mezcla de Cu Cl_2 y clorhidrato de 4,4 diaminodieciclohexilmetano.

Sin embargo, por el método de Doadrio-Craciunescu hemos conseguido obtener este complejo.

3.- A una disolución clorhídrica que contiene el anión complejo $(\text{Cu Cl}_4)^{2-}$ (obtenido por la disolución de 1,33 g Cu Cl_2 /10 ml. H Cl concentrado) se añade una solución de 2,1 g clorhidrato de 4,4 diaminodieciclohexil metano/10 ml. etanol. La mezcla se calienta a reflujo y con fuerte agitación hasta que el volumen llega a unos 5 - 8 ml. Precipita después de unos días el complejo de color amarillo. Muy soluble en etanol y H Cl concentrado e insoluble en cloroformo, benceno, tolueno, nitrobenceno y C S_2 . En cuanto a la filtración del complejo se realiza en crisol G 4 y se recomienda lavarlo con muy pocas cantidades de una mezcla H Cl - etanol. Se deseca en un desecador con Ca Cl_2 .

Análisis:

Cu teor = 18,51 %	Cu pract = 18,64 %
Cl teor = 40,51 %	Cl pract = 43,10 %

4.- Si se añade a una disolución clorhídrica de Cu Cl_2 / 1,33 g Cu Cl_2 en 10 ml. H Cl concentrado) una disolución etanólica del ligando (4,4 diaminodieciclohexil metano) y esta adición se efectúa calentando a reflujo y con fuerte agitación se sue-

le obtener el complejo pero con un rendimiento inferior al del método de Remy modificado o de Doa-drio-Craciunescu. Este hecho está asociado con otro fenómeno: el complejo queda impurificado con clorhidrato (que es de color blanco). Se filtra, se lava (por razón de su impurificación) con una mezcla de H Cl - etanol. De aquí se derivan grandes pérdidas de producto.

Análisis:

Cu teor = 18,51 %	Cu pract = 16,42 %
Cl teor = 40,51 %	Cl pract = 43,12 %

Síntesis del complejo $(\text{Cu Cl}_4) \text{H}_2 \text{2L}$ (L= amino-benzenitril)

1.- Método de Spacu.-

A una disolución etanólica que contiene 1,33 g Cu Cl_2 / etanol/ 10 ml. se añade, con agitación fuerte y con calentamiento a reflujo unos 15 ml. de una disolución que contiene 2,1 g de o-aminobenzenitril. La solución toma el color marrón-negro, debido a la formación del complejo neutro. Añadiendo unos 25 ml. de H Cl concentrado, el precipitado desaparece y se puede obtener, bien definido el complejo $(\text{Cu Cl}_4) \text{H}_2 \cdot 2\text{L}$ cuando la mezcla de la reacción llega a unos 8 - 10 ml. en volumen. Este complejo cristaliza después de 24 horas muy bien a la temperatura ambiente. De

color rojo se filtra sobre un G 4 y se lava con varias gotas de H Cl y etanol (una mezcla de 1:1). Después se deseca en un desecador con Ca Cl₂ y K O H.

Análisis:

Cu teor = 15,10 %	Cu pract = 16,50 %
Cl teor = 33,76 %	Cl pract = 30,21 %

2.- Método de Remy.

Como el clorhidrato de o-aminobenzonitril suele incorporar mucha agua de cristalización y como por su calentamiento no se puede obtener el clorhidrato puro, sino el clorhidrato más producto de descomposición, todos nuestros intentos de obtener el complejo por el método de Remy (es decir, la reacción entre 1,33 g Cu Cl₂ y 3,1 g clorhidrato de o-aminobenzonitril en etanol), no han tenido éxito.

Se puede obtener el complejo (Cu Cl₄) H₂·L utilizando el método de Remy modificado: después de calentar la mezcla 1:2 (Cu Cl₂ = clorhidrato de o-aminobenzonitril en etanol), se añaden unos 25 ml. de H Cl concentrado. De esta manera, se puede impedir la hidrólisis del complejo (Cu Cl₂) H₂ 2L en la solución. El complejo se filtra sobre un G 4 y se lava con una mezcla H Cl - etanol (1:1). Se deseca en un desecador sobre Ca Cl₂ y K O H. Insoluble en C Cl₄, benceno, nitrobenceno, cloroformo y otros hidro-

carburos. Soluble facilmente en el agua y muy soluble en H Cl y toda clase de alcoholes.

Análisis:

Cu teor = 15,10 %	Cu pract = 15,78 %
Cl teor = 33,76 %	Cl pract = 30,12 %

3.- Método de Dondrio-Craciunescu.

Con un mejor rendimiento, el complejo (Cu Cl₄) H₂ 2L (L= o-aminobenzonitril) se suele obtener por la reacción (calentando a reflujo y con fuerte agitación) de una solución que contiene el anión complejo Cu Cl₄ (obtenida por la disolución de 1,33 g Cu Cl₂ en 15 ml. H Cl concentrado) y de otra que contiene el clorhidrato de o-aminobenzonitril disuelto en etanol (3,1 g clorhidrato de o-aminobenzonitril disuelto en 10 ml. etanol). Por la mezcla de estas soluciones y por su siguiente concentración cristaliza el complejo. El complejo se lava con H Cl-etanol y se deseca en un desecador. Su insolubilidad acentuada en varios solventes fue descrita más arriba.

Análisis:

Cu teor = 15,01 %	Cu pract = 15,92 %
Cl teor = 33,76 %	Cl pract = 31,2 %

Es interesante mencionar que la obtención de estos complejos, parece conseguirse más fácilmente si se usa etanol y no alcoholes superiores (butanol, alcohol amílico, isoamílico, isobutílico). Este hecho puede ser relacionado con la solubilidad diferente, tanto del ligando del clorhidrato y del complejo $(\text{Cu Cl}_4) \text{H}_2 \cdot 2\text{L}$ en los alcoholes.

Preparación del complejo $(\text{Cu Cl}_4) \text{H}_2 \cdot 2\text{L}$ (L = 2 amino 5-clorobenzonitril)

1.- Método de Spacu.-

A una disolución etanólica de 1,33 g Cu Cl_2 / 10 ml. etanol anhidro, se añade, con agitación fuerte y calentando a reflujo, unos 15 ml. de etanol que contiene disueltos unos 2,33 g de 2-amino-5-clorobenzonitril. La solución toma el color marrón-negro que está siempre asociado con la formación del complejo neutro $\text{Cu Cl}_2 \cdot 2(2\text{amino} - 5 \text{ clorobenzonitril})$. Sin embargo, la adición de unos 25 ml. de H Cl concentrado, conduce a la desaparición del color marrón y del precipitado marrón (complejo neutro) y la mezcla toma el color amarillo-verde, característico de la existencia del complejo $(\text{Cu Cl}_4) \text{H}_2 \cdot 2\text{L}$. Se continúa calentando la mezcla de reacción hasta que llega a unos 10 ml. y enfriándola se puede obtener, después de unas horas el complejo. Es necesario mencionar que si la mezcla se enfría bruscamente precipita parte del clorhidrato de 2 amino - 5 clorobenzonitril que existe disuelto

y es necesario filtrar la mezcla, separar el clorhidrato y esperar la cristalización del complejo verde $(\text{Cu Cl}_4) \text{H}_2 \text{2L}$ (el clorhidrato es de color blanco). Si el enfriamiento se produce suavemente debido a la diferencia de solubilidad entre $(\text{Cu Cl}_4) \text{H}_2 \text{2L}$ y el clorhidrato (L. H Cl) precipita el complejo muy fino (en forma muy dispersa).

Se filtra sobre un G 4 y se lava con una mezcla H Cl - etanol. Como previamente hemos indicado, se deseca y se guarda en un desecador con Ca Cl_2 y K O H . El complejo es muy insoluble en toda clase de hidrocarburos, éteres, CS_2 y cloroformo y muy soluble en H Cl y alcoholes (etanol, metanol, butanol, isobutanol).

Análisis:

Cu teor = 14,38 %	Cu pract = 14,58 %
Cl teor = 32,16 %	Cl pract = 33,92 %

2.- Método de Remy.-

Por el método de Remy no hemos obtenido el complejo $(\text{Cu Cl}_4) \text{H}_2 \text{2L}$ (L = 2 amino - 5 clorobenzenitril) sino una mezcla mal definida de Cu Cl_2 , clorhidrato del ligando y complejo neutro. Este hecho está relacionado con la gran cantidad de agua incorporada al clorhidrato.

3.- Método de Doadrio-Craciunescu.-

Mezclando dos soluciones, una que contiene 1,33 g Cu Cl_2 / 20 ml. H Cl concentrado y otra que contiene 3,12 g clorhidrato de 2-amino 5-clorobenzenitril) la mezcla toma el color verde amarillo característico por la existencia del complejo $(\text{Cu Cl}_4) \text{H}_2 \cdot 2\text{L}$. Se continúa la agitación con calentamiento a reflujo hasta que la mezcla se reduce a un volumen de 10 ml. Enfriándola aparece el complejo después de unas cuantas horas.

El complejo es muy insoluble en hidrocarburos, CS_2 , cloroformo, eter y muy soluble en alcoholes y H Cl .

Análisis:

Cu teor = 14,38 %	Cu pract = 14,02 %
Cl teor = 32,16 %	Cl pract = 30,15 %

Preparación del complejo $(\text{Cu Cl}_4) \text{H}_2 \cdot 2\text{L}$ (L= Morfolina)

1.- Método de Spacu.-

Por el método de Spacu se obtiene con muy buen rendimiento el complejo $(\text{Cu Cl}_4) \text{H}_2 \cdot 2\text{L}$ de color verde. Al reaccionar una solución etanólica de 1,33 g Cu Cl_2 /10 ml. etanol con una disolución etanólica de 1,7 ml morfolina/ 5 ml. etanol, con agitación, se

obtiene el complejo neutro de color marrón; la adición de H Cl concentrado (unos 25 ml.) produce una gran eliminación de calor debido a la formación del clorhidrato de morfolina y a la disolución del complejo neutro $\text{Cu Cl}_2 \cdot 2 \text{ morfolina}$. Por esta razón, después de añadir el H Cl concentrado (unos 25 ml.) se deja enfriar la mezcla y después se calienta con agitación hasta que llega a unos 10 ml. de volumen. Después de unos días, precipita el complejo $(\text{Cu Cl}_4) \text{H}_2 \cdot 2 \text{ morfolina}$, de color verde, soluble en etanol - H Cl y muy insoluble en eter, benceno, tolueno, cloroforme y C S_2 . Se filtra sobre un G 4 y se lava con unas gotas de una mezcla H Cl - etanol. Se guarda en un desecador con Ca Cl_2 y K O H.

Análisis:

2.- Método de Remy.

Nuestros intentos de obtener el complejo $(\text{Cu Cl}_4) \text{H}_2 \cdot 2 \text{ morfolina}$, por el método de Remy han fallado debido a la imposibilidad de obtener el clorhidrato de morfolina cristalizado. Sin embargo, trabajando con una disolución etanólica de morfolina-H Cl (en exceso) se consigue obtener - por el método modificado de Remy- el complejo. Hemos trabajado de esta manera: se añade a una disolución etanólica de Cu Cl_2 (1,33 g Cu Cl_2 /10 ml. etanol) una disolución etanólica que contiene 1,7 ml morfolina y 10 ml. de H Cl concentrado. Reaccionando estas dos

soluciones con fuerte agitación y calentamiento moderado (baño de María) se suele obtener el complejo verde $(\text{Cu Cl}_4) \text{H}_2 \cdot 2 \text{ morfolina}$, a partir de la mezcla concentrada (unos 10 - 12 ml.). Se filtra, se lava y se deseca como habíamos indicado antes. Debemos mencionar que si la solución etanólica de la morfolina no contiene un gran exceso de H Cl el complejo no se puede obtener por este método.

Análisis:

$\text{Cu teor} = 16,60 \%$	$\text{Cu pract} = 15,85 \%$
$\text{Cl teor} = 37,12 \%$	$\text{Cl pract} = 36,83 \%$

3.- Método de Dondrio-Craciunescu:

Las condiciones discutidas antes sobre la imposibilidad de obtener el clorhidrato cristalizado de morfolina siguen siendo válidas. Por esta razón se trabaja mezclando dos soluciones: una que contiene 1,7 ml morfolina + 15 ml de H Cl en 20 ml. etanol y otra que contiene 1,33 g Cu Cl_2 en 15 ml. de H Cl concentrado. La mezcla de reacción se concentra con agitación, hasta un volumen de unos 15 ml. Después enfriándola cristaliza el complejo verde $[\text{Cu Cl}_4] \text{H}_2 \cdot 2 \text{ morfolina}$ en unos días. Se filtra, se lava y se deseca como hemos indicado antes.

Análisis:

Cu teor = 16,60 %	Cu pract = 17,01 %
Cl teor = 37,12 %	Cl pract = 35,84 %

4.- El complejo $(\text{Cu Cl}_4) \text{H}_2 \cdot 2\text{L}$ (L = morfolina) se obtiene con mejor rendimiento, por la reacción entre una disolución clorhídrica de Cu Cl_2 (1,33 g Cu Cl_2 /15 ml. H Cl) y 1,7 ml de morfolina. La adición de la morfolina (puede también ser disuelta en unos 5 - 6 ml. etanol) se hace gota a gota y bajo agitación constante, pero sin calentamiento (la reacción es acompañada de una eliminación de calor). Después se calienta a reflujo y con agitación la mezcla de reacción (verde). De la mezcla concentrada precipitan los cristales del complejo algunos días después. Se lava, se filtra y se guarda en un desecador con Ca Cl_2 y K O H , como hemos indicado arriba.

Análisis:

Cu teor = 16,60 %	Cu pract = 17,01 %
Cl teor = 37,12 %	Cl pract = 38,03 %

Preparación del complejo $(\text{Cu Cl}_4) \text{H}_2 \cdot 2\text{L}$

La piridina

1.- Método de Spacu.-

A una disolución etanólica (1,35 g Cu Cl_2 /10 ml. etanol) se añade una disolución etanólica de 1,6 ml piridina / 3 ml. etanol. Precipita el complejo neutro, de color marrón, $\text{Cu Cl}_2 \cdot \text{py}$. Esta adición se hace bajo constante agitación y con un calentamiento moderado (baño de María). Después se añaden unos 20 ml. de H Cl concentrado, cuando la mezcla se vuelve clara y de color naranja (debido a la destrucción del complejo neutro y a la formación del complejo $\text{Cu Cl}_4 \text{H}_2 \cdot 2$ piridina). Se concentra la mezcla de reacción hasta que el volumen llega a unos 10 - 8 ml. y se enfría (en un baño de hielo) con lo que precipita el complejo naranja, $(\text{Cu Cl}_4) \text{H}_2 \cdot 2$ py en forma acicular (cristales en unos 0,1 - 0,3 cm.). Este complejo es muy soluble en etanol, alcohol butílico, metanol y mezclas de alcohol - H Cl concentrado. Por esta razón se lava con unas pocas gotas de alcohol - H Cl (1:1) y se filtra en un G 4. Se deseca en un desecador con Ca Cl_2 y K O H .

En el método original de Spacu se utiliza la disolución de Cu Cl_2 en el mínimo de agua. El complejo es además muy bien recrystalizable de una mezcla 1:1 (etanol - H Cl) y se pueden obtener cristales naranjas de unos 0,5 - 2 cm dimensión.

Es totalmente insoluble en C Cl_4 , benceno, tolueno, nitrobenceno, eter.

Análisis:

Cu teor = 17,32 %	Cu Pract = 17,21 %
Cl teor = 38,85 %	Cl pract = 37,53 %

2.- Método de Remy.

El método de Remy es inaplicable, ya que no podemos conseguir la obtención del clorhidrato de piridina, en estado cristalizado.

3.- Método de Doadrio-Craciunescu.

Si se vierte sobre una disolución clorhídrica de Cu Cl_2 (1,33 g Cu Cl_2 / 10 ml. H Cl concentrado) una disolución etanólica de 10 ml. H Cl y 1,6 ml py en 20 ml. etanol, la mezcla toma instantaneamente el color naranja característico del complejo $\text{Cu Cl}_4 \text{H}_2 \cdot 2 \text{ py}$. Se calienta la mezcla a reflujo con fuerte agitación hasta que el volumen final llega a unos 8 - 10 ml. Cristaliza, en frío, en unas pocas horas el complejo acicular $[\text{Cu Cl}_4] \text{H}_2 \cdot 2 \text{ py}$.

Se filtra, se lava y se deseca como indicamos previamente.

Análisis:

Cu teor = 17,32 %	Cu pract = 16,95 %
Cl teor = 38,85 %	Cl pract = 36,79 %

Sin embargo, se pueden obtener cristales aciculares muy bien definidos, de unos 1 - 2 cm por el siguiente método:

4.- A una solución de Cu Cl_2 en H Cl concentrado (1,33 g H Cl en 20 ml. H Cl concentrado) se añade una disolución bencénica de piridina-clorhidrato (2 ml. py + 10 ml. H Cl extraídos con unos 20 ml. de benceno). Al mezclar estas dos soluciones con calentamiento y agitación, el color queda verde (por el anión Cu Cl_4^{2-}). Se separa la capa bencénica quedándose todavía un poco de extracto acuoso. Después de unas semanas (o días) cristaliza el complejo $(\text{Cu Cl}_4) \text{H}_2 \cdot 2 \text{ py}$, naranja y en agujas muy grandes y finas (1 - 2 cm en dimensión). Se lava en un G 4 varias veces con benceno y se deseca en un desecador con Ca Cl_2 .

Análisis:

Cu teor = 17,32 %	Cu pract = 16,84 %
Cl teor = 38,85 %	Cl pract = 40,2 %

Preparación del complejo $(\text{Cu Cl}_4) \text{H}_2 \cdot 2\text{L}$
(L= piperidina)

1.- Método de Spacu.-

A una disolución de 1,33 g Cu Cl_2 /10 ml. etanol, se añade, gota a gota y con agitación fuerte, 1,43 ml piperidina. Después, continuando la agitación y sobre un baño de María, se vierten unos 20 ml. de H Cl concentrado. La mezcla de reacción de color amarillo-naranja, muy claro, se concentra en dichas condiciones (agitación y calentamiento moderado) hasta que llega a unos 8 ml. Enfriándola precipitan cristales aciculares amarillos del complejo $\text{Cu Cl}_4 \text{H}_2 \cdot 2$ piperidina. Se lavan con etanol + H Cl concentrado, después con eter (o benceno) y se desecan en un desecador con Ca Cl_2 y K O H. El complejo se puede, igual que su análogo con py, recrystallizar a partir de una disolución 1:1 de H Cl - etanol. Es muy soluble en etanol, H Cl, su mezcla, tanto como en todos los alcoholes: butílico, amílico, metílico, isobutílico, insoluble en cloroformo, benceno, tolueno, nitrobenceno, nitrotolueno, nitrometano, eter.

Análisis:

Cu teor = 17,71 %	Cu pract = 17,91 %
Cl teor = 39,60 %	Cl pract = 38,60 %

Este complejo fué obtenido por Spacu, por la reacción del Cu Cl_2 disuelto en agua, cuando se obtiene en forma de microcristales amarillos.

2.- Método de Remy.-

Como el clorhidrato de piperidina se puede obtener en forma cristalina, recomendamos el método de Remy para la obtención de este complejo (ya que el clorhidrato de piperidina bien cristalizado y bien lavado con eter, no contiene agua de cristalización).

Sobre una disolución de 1,33 g Cu Cl_2 / 10 ml. etanol se vierten 2,1 g clorhidrato de piperidina/ 10 ml. Calentando la mezcla de reacción toma (con fuerte agitación) el color amarillo naranja. Concentrándola hasta unos 7 ml. y enfriándola se obtiene el complejo en forma acicular $(\text{Cu Cl}_4) \text{H}_2 \cdot 2 \text{ piperidina}$ amarillo (la precipitación del complejo es acelerada por la adición de unos 10 ml. de eter).

3.- Método Doadrio-Craciunescu.-

A una disolución fuertemente clorhídrica de Cu Cl_2 (1,33 g Cu Cl_2 en 10 ml. H Cl concentrado) se añade una disolución de clorhidrato de piperidina en 5 ml. etanol). La mezcla toma el color amarillo debido a la existencia del complejo $[\text{Cu Cl}_4] \text{H}_2 \cdot 2 \text{ piperidina}$. Calentando la mezcla y concentrándola hasta unos 5 - 6 ml. cristalizan unos bonitos cristales de

forma acicular y de color amarillo. Se filtran en un G 4 y se lavan con benceno y con unas gotas de una mezcla 1:1 etanol - H Cl concentrado. Se desecan como habíamos mencionado más adelante.

Análisis:

Cu teor = 17,71 %	Cu pract = 17,34 %
Cl teor = 39,60 %	Cl pract = 37,01 %

4.- Añadiendo 1,6 ml piperidina, con fuerte agitación y calentamiento a una disolución que contiene Cu Cl_4^{2-} (1,33 g Cu Cl_2 en 20 ml. H Cl), se puede obtener el complejo en forma de cristales aciculares de 0,5 - 1 cm. Se filtra, se lava y se deseca como anteriormente, mencionamos.

Análisis:

Cu teor = 17,71 %	Cu pract = 16,79 %
Cl teor = 39,60 %	Cl pract = 37,3 %

Preparación del complejo $(\text{Cu Cl}_4) \text{H}_2 \cdot 2\text{L}$; L = 2,4 metilpiridina (2,4,6, colidina).

1.- Método de Spacu.-

Si se mezclan dos disoluciones, una que contiene 1,33 g Cu Cl_2 /10 ml. etanol, y la otra 2,5 ml colidina/ 5 ml. etanol, se forma el complejo neutro, de

color marrón, tomando la mezcla este color. Añadiendo una gran cantidad de H Cl concentrado (25 ml. H Cl concentrado), la mezcla toma el color amarillo naranja, debido a la formación del complejo $[\text{Cu Cl}_4] \text{H}_2 \cdot 2$ colidina. Concentrándola, con agitación fuerte, hasta que llega a unos 5 - 8 ml. se separan a la temperatura ambiente cristales de color naranja, aciculares del complejo $(\text{Cu Cl}_4) \text{H}_2 \cdot 2$ (colidina). Se filtra en un G 4 y se lava con unas gotas de la mezcla H Cl concentrado - etanol. También se puede lavar con gotas de eter o benceno. Se deseca en un desecador con Ca Cl_2 . El complejo es muy soluble en alcoholes (etanol, butanol, isobutanol, alcohol amflico, isoamflico) H Cl concentrado, mezcla H Cl concentrado - alcohol - acetona; es muy insoluble en benceno, tolueno, nitrobenceno, nitrotolueno, cloroformo y eter. También muy insoluble en C S_2 y C Cl_4 .

Análisis:

Cu teor = 14, 09 %	Cu pract = 13,64 %
Cl teor = 31,52 %	Cl pract = 33,01 %

2.- Método de Remy.-

El complejo no se puede obtener por el método de Remy ya que no suele obtenerse el clorhidrato cristalizado de 2, 4, 6 metilpiridina. También por esta razón no se puede utilizar el método Doadrie-Craciunescu, que, con el de Remy, utiliza el clorhidrato del ligando. Se puede obtener el complejo, muy

puro, trabajando de la siguiente manera:

Si se añade a una disolución fuertemente clorhídrica de Cu Cl_4^{2-} (1,33 g Cu Cl_2 en 10 ml. H Cl concentrado), gota a gota, con calentamiento y agitación, una disolución etanólica (2,5 ml colidina + 10 ml. H Cl /15 ml. etanol), la mezcla de reacción toma inmediatamente el color amarillo naranja, debído a la formación del complejo $(\text{Cu Cl}_4) \text{H}_2 \cdot 2 \text{ colidina}$. Concentrando la mezcla de reacción (en un baño de maría), y con agitación se obtienen cristales aciculares de 0,2 - 0,5 cm cuando la mezcla que había adquirido un volumen de unos 5 ml. se enfrió. Se filtra, se lava y se deseca como previamente hemos indicado.

Análisis:

$\text{Cu teor} = 14,09 \%$	$\text{Cu pract} = 15,21 \%$
$\text{Cl teor} = 31,42 \%$	$\text{Cl pract} = 33,00 \%$

También se puede obtener el complejo añadiendo directamente el ligando (colidina) sobre la disolución clorhídrica de Cu Cl_2 . Se trabaja en condiciones de un exceso de iones de Cu Cl_4^{2-} , respetando las siguientes proporciones:

En una disolución que contiene 1,33 g Cu Cl_2 /10 ml. H Cl concentrado se vierten gota a gota y con agitación fuerte, 2,0 ml de colidina. Una vez añadida toda la cantidad de colidina, se empieza a calentar la mezcla de reacción, que, con agitación,

empieza a tomar el color naranja - amarillo. Concentrándola hasta unos 6 ml. cristaliza después de unos días (a la temperatura ambiente) cristales aciculares del complejo $(\text{Cu Cl}_4) \text{H}_2 \cdot 2 \text{ colidina}$ de color naranja.

Se filtra sobre un G 4 y se lava; se deseca como habíamos mencionado más arriba.

Análisis:

Cu teor = 14,09 %	Cu pract = 14,63 %
Cl teor = 31,52 %	Cl pract = 33,21 %

Preparación del complejo $(\text{Cu Cl}_4) \text{H}_2 \text{L}_1$ ($\text{L} = 2,2 \text{ Dipiridilo.}$)

1.- Método de Spacu.-

En una disolución acuosa de Cu Cl_2 (1,33 g Cu Cl_2 en 5 ml. agua), se vierte, gota a gota, y con agitación, una disolución atánolica de 1,56 g 2,2 Dipiridilo/10 ml. etanol. Aparece un precipitado marrón-verde, debido a la formación del complejo $\text{Cu Cl}_2 \cdot 2 \text{ dipiridilo}$. Se añaden después unos 20 ml. H Cl concentrado y se calienta la mezcla en un baño de maría con agitación. La mezcla se vuelve clara y de color verde-amarillo. Se continúa el calentamiento de esta mezcla, hasta que llega a un volumen de unos 10 ml. Enfriando la mezcla, precipitan

después de unos días cristales verdes del complejo $(\text{Cu Cl}_4) \text{H}_2 \cdot 2,2 \text{ Dipiridilo}$. El complejo se filtra sobre un G 4, se lava con etanol - H Cl concentrado y también se puede lavar con algunas gotas de éter. Se desecan los cristales verdes en un desecador con Ca Cl_2 .

El complejo se descompone inmediatamente en contacto con agua. Es muy soluble en H Cl - etanol, etanol, butanol y mezclas de estos alcoholes y H Cl concentrado. Es totalmente insoluble en benceno, tolueno, nitrobenceno, nitrotolueno, cloroformo, C Cl_4 y C S_2 .

Análisis:

$\text{Cu teor} = 17,42 \%$	$\text{Cu pract} = 16,80 \%$
$\text{Cl teor} = 38,95 \%$	$\text{Cl pract} = 36,21 \%$

Se suele obtener este complejo por el mismo método de Spacu y con mejor rendimiento, disolviendo el Cu Cl_2 en etanol en vez de agua.

2.- Método de Remy.-

Como no se puede obtener el clorhidrato de 2,2 Dipiridilo en forma cristalizada, tanto el método de Remy como el de Doadrio-Craciunescu no se pueden utilizar. Podremos, sin embargo, obtener el complejo trabajando con una modificación del método de Doadrio-Craciunescu.

En una solución clorhídrica de Cu Cl_2 (1,33 g Cu Cl_2 en 10 ml. H Cl concentrado) se vierte una solución etanólica (1,50 g dipiridilo + 10 ml H Cl concentrado / en 20 ml. etanol). Calentando después la mezcla con agitación toma el color naranja característico del complejo $(\text{Cu Cl}_4) \text{H}_2 : 2$ dipiridilo. Concentrando la mezcla de reacción hasta que llega a unos 6 ml. precipita el complejo en forma de cristales aciculares, naranja.

Análisis:

Cu teor = 17,42 %	Cu pract = 17,01 %
Cl teor = 38,95 %	Cl pract = 36,51 %

También se puede obtener este complejo, añadiendo 1,25 g dipiridilo (disuelto en 5 ml. etanol) a una disolución que contiene el ión Cu Cl_4^{2-} (1,33 g Cu Cl_2 /10 ml. H Cl concentrado). Es indicado trabajar en condiciones de un exceso ligero de Cu^{2+} y calentar mucho y con agitación la mezcla, hasta llegar a unos 6 - 7 ml. Después de enfriarla precipitan en algunas horas cristales de color verde. El complejo se filtra, se lava y se deseca como indicamos arriba. Del filtrado clorhídrico, añadiendo una buena porción de eter, se puede también recristalizar el complejo, incrementando de esta manera el rendimiento.

Análisis:

Cu teor = 17,42 %	Cu pract = 17,01 %
Cl teor = 38,95 %	Cl pract = 34,51 %

Preparación del complejo $(\text{Cu Cl}_4) \text{H}_2 \cdot \text{L}$; (L=
Orto-fenantrolina).

1.- Método de Spacu.-

En una disolución etanólica de Cu Cl_2 (1,33 g Cu Cl_2 en 10 ml. etanol) se añade, a la temperatura ambiente y sin agitación, gota a gota, una solución etanólica de orto-fenantrolina (1,8 g orto-fenantrolina en 15 ml. etanol). Una vez obtenida esta mezcla de reacción se añade un gran exceso de H Cl concentrado bajo fuerte agitación (20 ml. de H Cl concentrado) y se empieza a calentar a reflujo. Se continúa concentrando la mezcla de reacción, verde clara, hasta que llega a unos 10 ml. de volumen (con agitación fuerte). Enfriándola precipita en unas horas el complejo $(\text{Cu Cl}_4) \text{H}_2 \cdot \text{orto-fenantrolina}$ de color verde. Si trabajamos según las indicaciones primarias de Spacu (es decir el Cu Cl_2 se disuelve en agua y la adición del orto-fenantrolina se hace calentando la mezcla) el rendimiento del complejo final $(\text{Cu Cl}_4) \text{H}_2 - \text{orto-fenantrolina}$ es más pequeño.

El complejo se lava, se filtra y se deseca como indicamos para el complejo con dipiridilo.

El complejo es muy insoluble en benceno, tolueno, nitrobenzeno, $C S_2$, $C Cl_4$ y éteres. También es muy poco soluble en acetona y formamida. Muy soluble en una mezcla H Cl- alcohol - etílico, butílico, amílico isobutílico) y en H Cl concentrado.

Análisis:

Cu teor = 16,42 %	Cu pract = 17,32 %
Cl teor = 36,73 %	Cl pract = 32,21 %

3.- Método de Remy.-

Como disponemos del clorhidrato de orto-fenantrolina cristalizado (Merck, pa) habíamos intentado la obtención del complejo por este método. Sin embargo, el clorhidrato contiene agua de cristalización y por las razones citadas anteriormente no se obtiene el complejo $(Cu Cl_4) H_2$. orto-fenantrolina por la simple mezcla de unas soluciones de $Cu Cl_2$ y clorhidrato de orto-fenantrolina en etanol.

Trabajando con el método modificado (es decir, utilizando una solución de clorhidrato de orto-fenantrolina en medio clorhídrico) suele obtenerse el complejo. Se trabaja con las proporciones siguientes:

En una disolución de 1,33 g $Cu Cl_2$ /10 ml. etanol

se añade una disolución obtenida por la mezcla de 1,80 g clorhidrato de orto-fenantrolina, 5 ml. etanol y 10 ml. H Cl concentrado. La mezcla de reacción se calienta, con agitación; por enfriamiento de la mezcla, de color verde (cuando llega a unos 5 - 6 ml.) cristaliza el complejo verde $(\text{Cu Cl}_4) \text{H}_2 \cdot 2\text{L}$. Se filtra, se lava y se deseca como en el método de Spacu.

Análisis:

Cu teor = 16,42 %	Cu pract = 15,4 %
Cl teor = 36,73 %	Cl pract = 32,9 %

Preparación del complejo $(\text{Cu Cl}_4) \text{H}_2 \cdot 2\text{L}$
(L= 5,7 dicloroxina)

1.- Método de Spacu.-

Se añaden 3,5 g dicloroxina disuelta en unos 10 ml. etanol a una disolución etanólica de Cu Cl_2 (1,33 g Cu Cl_2 /10 ml. etanol), con fuerte agitación. Después se añaden unos 25 ml. de H Cl concentrado y se calienta la mezcla de reacción, a reflujo y con agitación, hasta que llega a un volumen de 15-10 ml. Enfriándola cristaliza en algunos días el complejo $(\text{Cu Cl}_4) \text{H}_2 \cdot 2(5,7 \text{ dicloroxina})$ de color amarillo. Se lava con un poco de etanol- H Cl concentrado y se deseca en un desecador con Ca Cl_2 y K O H. Muy solu-

ble en etanol, H Cl mezcla H Cl etanol e insoluble en benceno, tolueno, nitrobencono y $C Cl_4$.

Análisis:

Cu teor = 11,28 %	Cu pract = 13,51 %
Cl teor = 25,24 %	Cl pract = 27,2 %

2.- Método de Doadrio-Craciunescu; método de Remy

No se han utilizado estos métodos ya que no tenemos a nuestra disposición el clorhidrato de 2,4 dicloroxina.

3.- En una disolución fuertemente clorhídrica de $Cu Cl_2$ (1,33 g $Cu Cl_2$ /25 ml. de H Cl concentrado) se vierten, con agitación y calentamiento una disolución etanólica del ligando (3,5 g 2,5 dicloroxina/10 ml. etanol). Se calienta la mezcla a reflujo y con fuerte agitación. Se continúa concentrándola hasta que llega a un volumen de unos 10 ml. A la temperatura del medio ambiente y en algunos días, cristaliza el complejo amarillo de 2,5 dicloroxina. Se filtra, se lava y se deseca como indicamos previamente.

Análisis:

Cu teor = 11,28 %	Cu pract = 11,39 %
Cl teor = 25,24 %	Cl pract = 24,37 %

Preparación del complejo $(\text{Cu Cl}_4) \text{H}_2 \cdot 2\text{L}$;

(L= 5,7 dibromooxina)

1.- Método de Spacu:

Mezclando dos disoluciones etanólicas, una que contiene 1,33 g Cu Cl_2 /20 ml. etanol y otra de 5,3 g dibromooxina/ 20 ml. etanol, se suele obtener a la temperatura ambiente el complejo neutro. Después, se añaden unos 30 - 40 ml. de H Cl concentrado y se calienta a reflujo y con fuerte agitación la mezcla de reacción.

Cuando dicha mezcla, de color amarillo muy claro debido a la formación del complejo $(\text{Cu Cl}_4) \text{H}_2 \cdot 2$ (5,7 dibromooxina), llega a unos 25 ml., se empieza a enfriarla en un baño con hielo. Después de unos días precipita el complejo amarillo, en bonitas láminas. Es muy soluble en etanol - H Cl concentrado y completamente insoluble en C S_2 , C Cl_4 , benceno, tolueno, nitrobenceno. Se filtra en un G 4 y se lava con algunas gotitas de H Cl - alcohol, después eter - H Cl y por fin con benceno. Se deposita en un desecador con Ca Cl_2 y K O H .

Análisis:

Preparación del complejo $(\text{Cu Cl}_4) \text{H}_2 \cdot \text{L}$
(L= etilenediamina)

1.- Método de Spacu:

Según Spacu, este complejo de color amarillo, aunque no bien cristalizado en láminas se puede obtener de la siguiente manera:

Sobre una disolución acuosa de Cu Cl_2 (1,33 g $\text{Cu Cl}_2/10$ ml. H_2O) se añade, con agitación y calentando, 1,15 ml de etilenediamina. La reacción acompañada de un desprendimiento de calor, conduce a la formación del complejo neutro marrón $\text{Cu Cl}_2 \cdot \text{Etilenediamina}$. El complejo neutro, en forma de precipitado amorfo, se agolpa en el fondo del vaso. Se añaden después, con fuerte agitación unos 20 ml. de H Cl concentrado, cuando el complejo neutro desaparece y la solución toma el color amarillo claro. Se continúa al concentrar la mezcla de reacción hasta que llega a unos 8 ml., cuando precipita el complejo amarillo. Se filtra en un G 4, se lava con algunas gotas de la mezcla H Cl - etanol = 1:1 y se seca sobre Ca Cl_2 .

Para un mejor rendimiento, hemos modificado el método de Spacu, en el sentido que trabajamos con etanol y una menor cantidad de H Cl concentrado (8 ml.). De esta manera, el rendimiento de la reacción es más grande y el producto más puro.

Análisis:

Cu teor = 19,33 %	Cu pract = 19,63 %
Cl teor = 43,22 %	Cl pract = 41,73 %

2.- Método de Remy:

El complejo se obtiene con un muy buen rendimiento por el método de Remy. En una disolución etanólica de Cu Cl_2 (1,33 g Cu Cl_2 en 10 ml. etanol) se añade una disolución etanólica del clorhidrato de etilenediamina, (2,0 g/10 ml. etanol)

Después de calentar la mezcla de reacción y hasta que llega a unos 10 - 15 ml. de volumen, precipita el complejo amarillo. Se recoge en una placa, se lava con algunas gotas de alcohol y se deseca sobre Ca Cl_2 . El complejo es muy soluble en toda clase de alcoholes, mezclas alcohol - H Cl en todas proporciones y en H Cl . En el agua se descompone instantáneamente, dando iones Cu^{2+} . Insoluble en C Cl_4 , éter, benceno, tolueno y C S_2 .

Análisis:

Cu teor = 19,33 %	Cu pract = 18,59 %
Cl teor = 43,22 %	Cl pract = 40,29 %

Método de Doadrio-Craciunescu:

También el complejo $(\text{Cu Cl}_4) \text{H}_2$. Etilenediamina suele obtenerse por el método de Doadrio-Craciunescu y, al parecer, más puro que por los métodos de Spacu y Remy.

En una disolución fuertemente clorhídrica que contiene el ión Cu Cl_4^{2-} (1,33 g Cu Cl_2 en 10 ml. H Cl) se añade bajo agitación y fuerte calentamiento, hasta llegar a reflujo unos 10 ml. de etanol en el que se han disuelto previamente 2,0 g clorhidrato de etilenediamina.

Al llegar - por concentración- la mezcla amarilla, a unos 8 - 10 ml., se precipita el complejo $(\text{Cu Cl}_4) \text{H}_2$. Etilenediamina, en la temperatura ambiente. Se filtra, se lava y se deseca, como previamente hemos indicado.

Preparación del complejo $(\text{Cu Cl}_4) \text{H}_2$. 2L

(L= 3 aminopiridina)

1.- Método de Spacu (modificado)

En una disolución etanólica de Cu Cl_2 (1,33 g Cu Cl_2 /10 ml. etanol) se añade una disolución etanólica del ligando (1,90 g 2- aminopiridina en 10 ml. etanol), con fuerte agitación. De esta manera el complejo neutro que se obtiene no precipita y queda

disuelto. La precipitación del complejo neutro ocurre cuando el Cu Cl_2 fue disuelto en agua (método original de Spacu). Se añaden después unos 20 ml. de H Cl concentrado y se calienta la mezcla de reacción-de color amarillo-rojo- en un baño de maría. Al enfriarla, después de concentrarla, precipita el complejo acicular, rojo-amarillo. Muy soluble en etanol, también en varias mezclas de alcoholes - H Cl ; insoluble en benceno, tolueno, cloroformo, benceno. Se filtra en un G 4 y se lava con algunas gotas de una mezcla H Cl -etanol. También se puede lavar con algunas gotas de éter. Se deseca en un desecador con Ca Cl_2 y K O H .

Análisis:

Cu teor = 16,01 %	Cu pract = 15,93 %
Cl teor = 33,81 %	Cl pract = 34,80 %

2.- Método de Remy:

Es imposible obtener el complejo por el método de Remy, ya que no podemos preparar el clorhidrato del ligando.

3.- Método de Doadrio-Craciunescu:

En una disolución fuertemente clorhídrica de Cu Cl_2 (1,33 g Cu Cl_2 /10 ml.) se añade una mezcla que contiene 2,0 g aminopiridina/10 ml. etanol + 15

ml. H Cl concentrado. Al calentar a reflujo esta nueva mezcla de reacción con fuerte agitación, precipita el complejo rojo amarillo.

Se filtra en un G 4, se lava con etanol H Cl concentrado y se deseca en un desecador con Ca Cl_2 y K O H.

Análisis:

Cu teor = 16,01 %	Cu pract = 17,3 %
Cl teor = 35,81 %	Cl pract = 36,31 %

Preparación del complejo $(\text{Cu Cl}_4) \text{H}_2 \cdot 2\text{L}$
(L = 2 amino - 5 metilpiridina)

1.- Método de Spacu (modificado)

En una disolución etanólica de Cu Cl_2 (1,33 g Cu Cl_2 /10 ml. etanol) a reflujo, se añaden unos 10 ml. de etanol que contiene 2,16 g 2 amino - 5 metilpiridina. Precipita el complejo neutro en poca cantidad y la mezcla toma el color marrón característico del complejo neutro. Se añaden, después, con agitación, unos 25 ml. de H Cl concentrado. Se calienta hasta el reflujo la mezcla, que después de disolverse el precipitado neutro toma el color amarillo-rojo, claro. Cuando el volumen de la mezcla llega a unos 10 ml., se empieza a enfriarla en

un baño con hielo. Precipitan cristales aciculares rojos de 0,5 - 1 cm dimensión del complejo (Cu Cl_4) H_2 2(2 amino - 5 metilpiridina). Se filtra en un G 4, se lava con etanol - H Cl y algunas gotitas de éter. El complejo es muy soluble en alcoholes, mezclas alcohol - H Cl (1:1 y otras proporciones), acetona - H Cl. Completamente insoluble en C Cl_4 , C S_2 , C H Cl_3 , benceno y tolueno.

Análisis:

Cu teor = 14,95 %	Cu pract = 14,80 %
Cl teor = 33,45 %	Cl pract = 33,40 %

2.- Método de Remy.-

No se puede emplear ya que no se suele obtener el clorhidrato de la 2 amino - 5 metilpiridina.

3.- Método de Doadrio-Craciunescu (modificado)

Al añadirle a una disolución fuertemente clorhídrica del Cu Cl_2 (1,33 g Cu Cl_2 /20 ml. H Cl concentrado) una mezcla que contiene 2,2 g ligando/10 ml. etanol + 20 ml. H Cl concentrado y al calentar esta nueva mezcla, con reflujo, se suele también obtener el complejo.

Al enfriar la mezcla de reacción precipitan los cristales rojos aciculares del complejo.

Análisis:

Cu teor = 14,95 %	Cu pract = 14,7 %
Cl teor = 33,45 %	Cl pract = 30,21 %

4.- Al añadir en una disolución que contiene Cu Cl_4^{2-} (1,33 g Cu Cl_2 /20 ml. H Cl concentrado) una disolución etanólica del ligando (2,0 g/10 ml. etanol) y al calentar esta mezcla con fuerte agitación hasta el reflujo, se suele obtener también el complejo.

Preparación de los complejos $(\text{Cu Br}_4) \text{H}_2 \cdot 2\text{L}$

Con el anión Cu Br_4^{2-} mucho más inestable que el Cu Cl_4^{2-} , sólo hemos obtenido el complejo con anilina: $(\text{Cu Br}_4) \text{H}_2 \cdot 2$ Anilina, según las indicaciones de Spacu (3) y el método de Remy (1).

En lo que concierne a la utilización del método propuesto por nosotros, (la reacción entre el Cu Br_4^{2-} y el bromhidrato de anilina) el rendimiento es muy bajo. Además el producto que se obtiene se impurifica mucho con el bromhidrato de anilina. Al lavarlo con alcohol se pierde el rendimiento y aún baja más.

Preparación del complejo $(\text{Cu Br}_4) \text{H}_2 \cdot 2\text{L}$
(L= Anilina)

1.- Preparación según el método de Spacu (3):

En una solución etanólica de Cu Br_2 (2,23 g Cu Br_2 /20 ml. etanol), se vierte, bajo agitación y con calentamiento una disolución etanólica del ligando (1,86 ml de anilina/10 ml. etanol). La mezcla de reacción toma inmediatamente el color pardo-negro debido a la formación del complejo neutro $\text{Cu Br}_2 \cdot 2$ anilina. Se agrega una cantidad del orden de 30 ml. H Br 40 % y se calienta la mezcla con reflujo. Es necesario procurar una agitación moderada, hasta que la mezcla de reacción y de color violeta, llega a un volumen de unos 15 ml. Se guarda la mezcla de reacción en la oscuridad, a la temperatura ambiente cuando precipitan en unas 24 horas, láminas negras del complejo $(\text{Cu Br}_4) \text{H}_2 \cdot 2$ anilina.

El complejo es muy soluble en etanol, metanol y es insoluble en los disolventes orgánicos corrientes. Se filtra en un G 4 y se lava con algunas gotas de etanol + H Br (1:1). Se guarda algunos días en un desecador con Ca Cl_2 .

Análisis:

Cu teor = 16,02 %	Br teor = 33,02 %
Cu pract= 16,43 %	Br pract= 38,03 %

**2.- Preparación del complejo $(\text{Cu Br}_4) \text{H}_2 \cdot 2$
Anilina según Remy (1).-**

Tanto el método de Remy (reacción entre Cu Br_2 y bromhidrato de anilina) como el de Doadrio-Craciunescu (reacción entre Cu Br_4^{2-} y el bromhidrato de anilina) conducen a la obtención de unas mezclas entre $(\text{Cu Br}_4) \text{H}_2 \cdot 2$ anilina, anilina. H Br y Cu Br_2 no reaccionado.

Preparación de los complejos $(\text{Fe Cl}_4) \text{H}_2 \cdot 2\text{L}$

Aunque Kertes (12) y sus colaboradores han obtenido varios complejos conteniendo el anión Fe Cl_4 y aminas alifáticas, todos nuestros intentos para obtener complejos similares con aminas aromáticas no han tenido éxito, con una sola excepción, (la obtención del complejo muy bien cristalizado en láminas amarillo-anaranjadas $(\text{Fe Cl}_4) \text{H}_2 \cdot 2$ anilina). Kertes (12) había indicado, como medio de reacción el éter etílico. No hemos conseguido obtener estos complejos con aminas aromáticas, aún cambiando el disolvente: etanol, metanol, alcoholes superiores, acetona.

Nos parece que la imposibilidad de obtener estos complejos se relaciona con dos factores:

a) El hecho que la densidad de carga electrónica, sobre el átomo donador de nitrógeno es mucho más pequeña para los derivados aromáticos que en el caso de las aminas alifáticas (9,19).

Hecho debido a la conjugación π electrónica entre el doblete electrónico del nitrógeno y los electrones del ciclo aromático.

Por consecuencia, la interacción electrónica entre Fe Cl_4^- y el átomo donador N es más pequeña comparativamente con la carga del Cu Cl_4^{2-} y Cu Br_4^{2-} . Además el anión $(\text{Fe Cl}_4)^-$ es más inestable que el Cu Cl_4^{2-} .

b) Las láminas del complejo $(\text{Fe Cl}_4) \text{H}_2$ anilina son más pequeñas que en el caso del complejo con Cu Cl_4^{2-} . Es posible que actúen también unos impedimentos estéricos, en cuanto a la inserción del catión R-NH_3^+ (vía el enlace de hidrógeno intermolecular) entre las pequeñas láminas de $(\text{Fe Cl}_4)^-$.

Preparación del complejo $(\text{Fe Cl}_4) \text{H}_2$. Anilina.

1,61 g Fe Cl_3 anhidro se disuelven en 10 ml. de H Cl concentrado. Se agregan después unos 20 ml. acetona + 10 ml. etanol y se agitan a la temperatura

ambiente. Se vierten después 1,83 ml. anilina/10 ml. acetona y se calienta, con fuerte agitación, hasta que la mezcla de reacción llega a unos 15 ml. La mezcla, de color amarillo-naranja, se deja en un refrigerador y precipitan en unos pocos minutos láminas amarillas brillantes del complejo $\text{Fe Cl}_4 \text{H}_2$. Anilina.

El complejo se filtra en un G 4 y se lava con algunas gotas de acetona - H Cl concentrado (1:1). Se deseca en un desecador con Ca Cl_2 . El complejo es muy soluble en etanol y otros alcoholes y también en acetona. Además es soluble en las mezclas de varias proporciones acetona- alcohol y acetona- H Cl, alcohol - H Cl. Insoluble en benceno, tolueno, C S_2 , nitrobenceno, C Cl_4 .

Análisis:

Fe teor = 18,23 %	Cl teor = 40,21 %
Fe pract = 18,29 %	Cl pract = 40,60 %

3.- Preparación de los complejos $(\text{Pd Cl}_4) \text{H}_2 \cdot 2\text{L}$

Para la obtención de los nuevos complejos del anión Pd Cl_4^{2-} con varias aminas aromáticas (derivados de anilina, piridina y quinolesina) hemos utilizado el método indicado por Petrov (19), en cuanto a la obtención de los compuestos $(\text{Re O}_4) \text{H}_2 \cdot 2\text{L}$

(L= aminas aromáticas); una variante de este método fue empleada por Pannetier y sus colaboradores (15,16) para la obtención del complejo $(\text{Pd Cl}_4) \text{H}_2$ Urotropina.

Se trabaja siempre de la manera siguiente: se reacciona Pd Cl_2 disuelto en H Cl (cuando se forma el anión Pd Cl_4^{2-}), con la amina aromática disuelta en la cantidad mínima de etanol. Siempre se guarda una relación estequiometría $\text{Pd}^{2+} : \text{L} = 1:2$ cuando se trata de aminas R-NH_2 o de derivados de Py o quinoleína. Para un mejor rendimiento y para evitar la impurificación del complejo con el clorhidrato de la amina, se indica como condiciones de trabajo la estequiometría $\text{Pd}^{2+} : \text{L} = 1-1,5 : 2$. Los complejos laminares tienen un color amarillo-pardo hasta marrón y llegan a un tamaño de 1 - 1,5 cm.

Las láminas de estos complejos, muy grandes, son estables al medio ambiente. Los complejos son solubles en alcohol, alcohol - H Cl concentrado y en H Cl concentrado. La recrystalización se puede intentar, sin grandes pérdidas, a partir de una disolución 1:3 (etanol - H Cl concentrado). Los complejos son muy insolubles en benceno, tolueno, nitrobenceno, CH Cl_3 , C Cl_4 , C S_2 , éter. En el agua se hidrolizan en medio básico descomponiéndose finalmente hasta llegar al clorhidrato de la amina y varias especies de oxo-cloro cationes del Pd^{2+} de acuerdo a las observaciones de Pannetier (15,16) en el agua pura se encuentran las especies Pd Cl_4^{2-}

y NH_3^+-R). Los complejos son estables a la luz y se guardan en un desecador con Ca Cl_2 .

Preparación del complejo $(\text{Pd Cl}_4) \text{H}_2 \cdot 2$ anilina.

En una disolución clorhídrica de Pd Cl_2 (1,76 g /20 ml. H Cl) se agrega, con agitación y calentamiento, una disolución de 1,8 ml de anilina en 10 ml. etanol.

La mezcla de reacción, transparente y de color amarillo-pardo, contiene el complejo $(\text{Pd Cl}_4) \text{H}_2 \cdot 2$ Anilina, que precipita al enfriarla en forma de láminas amarillo-pardas.

El complejo es soluble en etanol y H Cl concentrado. Por tanto, se filtra sobre un G 4 y se lava con algunas gotas de H Cl concentrado- etanol (1:1). Se guarda en un desecador con Ca Cl_2 .

Además, este complejo es insoluble en C Cl_4 , benceno, nitrobenceno, tolueno, C S_2 , CH Cl_3 . Algo soluble en una mezcla de acetona: alcohol - H Cl (1:1:1).

Análisis:

Pd teor = 23,12 %	Cl teor = 35,31 %
Pd pract = 24,02 %	Cl pract = 36,08 %

Preparación del complejo $(\text{Pd Cl}_4) \text{H}_2 \cdot 2\text{L}$

(L= 3 fluoro - 6 amino-tolueno).

Este complejo se obtiene en láminas grandes de color marrón, que pueden llegar hasta unos 2 cm de tamaño.

Se trabaja de la manera siguiente:

En una disolución clorhídrica de Pd Cl_2 (2,2 g Pd Cl_2 /30 ml. H Cl concentrado) se añade una disolución etanólica del ligando (2,0 g 3 fluoro - 6 amino tolueno/30 ml. etanol).

La mezcla de reacción clara y de color marrón se calienta con reflujo. Se continúa concentrándola hasta que llega a 1/3 de su volumen inicial. En algunas horas precipitan láminas marrones, del complejo, a la temperatura ambiente. Siempre, para obtener complejos muy puros, es imprescindible trabajar con un exceso del anión Pd Cl_4^{2-} (en este caso se trabaja con 2,2 g Pd Cl_2 en vez de 1,7 g que correspondió para una estequiometría 1:2).

El complejo, muy soluble en etanol, mezclas etanol- H Cl y también otros alcoholes superiores (butílico, isobutílico y amílico) se filtra en un G 4. Se lava con varias gotas de H Cl - alcohol y se guarda en un desecador con Ca Cl_2 .

Análisis:

Pd teor = 24,79 %	Pd pract = 27,0 %
Cl teor = 32,71 %	Cl pract = 33,91 %

Preparación del complejo (Pd Cl₄) H₂ . 2L**(L= Fluoro - 3 NH₂ - tolueno.)**

Se suele obtener este complejo, también, en láminas muy grandes color marrón brillante, utilizando el mismo método. También se trabaja con cantidades de Pd Cl₂ superiores a la estequiometría Pd²⁺ : ligando = 1:2, con el fin de obtener productos puros. Sin esta precaución, el producto queda impurificado con el clorhidrato de la amina. Por lo contrario, Pannetier (15,16) indica, por la síntesis análoga del complejo (Pd Cl₄) H₂ . 2 Urotropina, una proporción muy estricta Pd²⁺ : ligando = 1:2. Nos parece que el complejo, en estas condiciones, queda impurificado tanto con el clorhidrato de la amina, como con la amina no reaccionada y que por esa razón, el espectro IR es muy poco concluyente.

Trabajamos en condiciones de un exceso de Pd²⁺ de la manera siguiente:

En una disolución que contiene 2,1 g Pd Cl₂/40 ml. de H Cl concentrado, se vierte una disolución de 2,0 g del ligando/30 ml. etanol. La mezcla de

reacción de color amarillo pardo, se calienta hasta llegar al reflujo. Cuando la solución concentrada del complejo $(\text{Pd Cl}_4) \text{H}_2 \cdot 2\text{L}$ llega a $1/3$ de su volumen inicial, se enfría en un baño con agua fría. Después de unos días, precipitan láminas grandes (que pueden llegar a un tamaño de 1,5 cm), de color pardo brillante. Se filtran en un G 4 y se desecan en un desecador con Ca Cl_2 . El complejo es muy soluble en varias mezclas etanol - H Cl . Por tanto, es mejor lavarlo solamente con algunas gotitas de etanol - H Cl (1:1) con el fin de evitar las pérdidas. Es insoluble en C Cl_4 , C S_2 , CH Cl_3 , benceno y otros disolventes ordinarios.

Análisis:

Pd teor = 24,7 %	Pd pract = 23,5 %
Cl teor = 32,71 %	Cl pract = 32,90 %

Preparación del complejo $(\text{Pd Cl}_4) \text{H}_2 \cdot 2\text{L}$

L= meta-amino-benzotrifluoruro.

Este complejo se puede obtener, con mucha facilidad y en láminas brillantes y grandes, como en el caso anterior, de los derivados de anilina que contienen el átomo de fluor. La facilidad de obtención, para los derivados que contienen fluor, está relacionada sin duda con un incremento de la carga electrónica del átomo de nitrógeno y, en última instancia, con un enlace de hidrógeno fuerte. Este com-

plejo se prepara cuantitativamente así:

A la disolución clorhídrica del anión Pd Cl_4^{2-} (2,3 g Pd Cl_2 /50 ml. H Cl concentrado), se añade, una disolución etanólica del ligando (1,8 g meta-aminebenzotrifluoruro/50 ml. etanol). La solución, de color pardo, se concentra hasta que llega a 1/3-1/4 de su volumen inicial. Enfriándola, precipitan en algunos días láminas grandes de color amarillo-pardo, del complejo $(\text{Pd Cl}_4) \text{H}_2 \cdot 2 \text{ meta-aminebenzotrifluoruro}$.

El complejo se filtra en un G 4. Debido a su gran solubilidad en H Cl - etanol, es imprescindible lavarlo solamente con algunas gotas de una mezcla H Cl - etanol (1:1) con el fin de evitar pérdidas. Se guarda en un desecador con Ca Cl_2 . Es muy insoluble en C Cl_4 , $\text{C}_6 \text{H}_6$, tolueno, C S_2 y otros disolventes orgánicos.

En cuanto concierne al hecho de operar con la amina disuelta en varios alcoholes no hemos conseguido observar ningún cambio en el rendimiento o en la forma de cristalizar (tanto por este complejo del Pd Cl_4^{2-} como para los otros).

Hemos disuelto, la amina en etanol, metanol, alcohol amílico, iseamílico y siempre se consigue un rendimiento parecido y también idéntico en la forma y el tamaño de las láminas.

Análisis:

Pd teor = 19,11 %	Pd pract = 20,05 %
Cl teor = 24,33 %	Cl pract = 24,1 %

Preparación del complejo (Pd Cl₄) H₂ . 2L
(L= Diciclohexilamina)

Este complejo, de color rojo-marrón se obtiene en forma de cristales, aparentemente sin poseer una forma laminar.

Se relaciona este hecho con las diferentes posibilidades de inserción del grupo -NH_2^+ , (entre las láminas de Pd Cl_4^{2-}), comparativamente con el grupo -NH_3^+ . Aún más, es la fuerza del enlace de hidrógeno que regulariza y elige la estructura de cristalización, asociada con las pedidas estereoquímicas propias al ligando (amina secundaria). En una disolución fuertemente clorhídrica de Pd Cl_2 (2,0 g Pd Cl_2 /40 ml. H Cl concentrado) se vierte una disolución etanólica de 1,7 g diciclohexilamina/10 ml. etanol. Concentrando esta mezcla de reacción, clara y de color marrón-rojo, hasta que llega a un 1/3 de su volumen inicial, precipitan (en la temperatura ordinaria) cristales rojos del complejo $(\text{Pd Cl}_4) \text{H}_2 \cdot 2$ Diciclohexilamina.

El complejo es insoluble en C Cl_4 , CH Cl_3 , ben-

ceno, tolueno y otros disolventes, ordinarios como la $C S_2$ y el nitrobenzeno. Es muy soluble en una mezcla de $H Cl$ - alcohol (1:1). Se filtra en un G 4 y se lava con algunas gotas de la mencionada mezcla. Se deseca en un desecador con $Ca Cl_2$.

Análisis:

Pd teor = 29,69 %	Pd pract = 28,3 %
Cl teor = 39,23 %	Cl pract = 40,23 %

Preparación del complejo $(Pd Cl_4) H_2 \cdot 2L$

(L = 2 amino - 4 fluoro-tolueno).

Este complejo, obtenido por nosotros en forma de unas láminas amarillo-pardas brillantes y que llega hasta 1 cm en su dimensión, se obtiene con mucha facilidad, siempre y cuando al reaccionar el $Pd Cl_4^{2-}$ con la amina, se utiliza más Pd^{2+} que para una estequiometría 1:2.

En una disolución fuertemente clorhídrica de $Pd Cl_2$ (2,0 g $Pd Cl_2$ /40 ml. $H Cl$ concentrado) se adiciona, gota a gota y bajo agitación, una solución etanólica del ligando (1,80 g de 2-amino 4-fluoro-tolueno en 50 ml. de etanol). Se concentra la mezcla de reacción (de color amarillo-pardo y muy clara), hasta que llega a 1/2 su volumen. Dejándola a la temperatura ambiente, unos días, suelen

obtenerse láminas brillantes del complejo $\text{Pd Cl}_4 \text{H}_2 \cdot 2$ (2 amino-5 fluoro-tolueno) de color marrón-amarillo. El complejo presenta grandes similitudes con los complejos similares del Pd Cl_4^{2-} con aminas que contienen fluor, en tanto a su habilidad de cristalización como en sus propiedades, (estabilidad y solubilidad).

Se filtra en un G 4 y se lava con algunas gotitas de etanol - H Cl concentrado. Se guarda en un desecador con Ca Cl_2 .

Análisis:

Pd teor = 24,7 %	Pd pract = 26,31 %
Cl teor = 32,71 %	Cl pract = 30,69 %

Preparación del complejo $(\text{Pd Cl}_4) \text{H}_2 \cdot \text{L}$

L= etileno-diamina.

Este complejo se prepara utilizando o bien la reacción anteriormente discutida o la reacción entre Pd Cl_4^{2-} y el clorhidrato de etilenodiamina (disuelto en alcohol). La impurificación, en el caso del segundo procedimiento, con cristales de clorhidrato de etilenodiamina, es pequeña y además, se pueden separar mecánicamente las láminas del complejo $\text{Pd Cl}_4 \text{H}_2$ etilenodiamina de los cristales aciculares de clorhidrato de etilenodiamina.

Sin embargo, recomendamos, como en los casos anteriores (para un mejor rendimiento) la utilización del método general para la obtención de los complejos $(\text{Pd Cl}_4) \text{H}_2 \cdot 2\text{L}$.

En una disolución clorhídrica que contiene el anión $(\text{Pd Cl}_4)^{2-}$ (obtenida para la disolución de 2,0 g Pd Cl_2 /50 ml. H Cl concentrado) se vierte sobre agitación, unos 1,2 ml de etilenodiamina disuelta en etanol (30 ml). Concentrando y enfriando la mezcla marrón, con fuerte agitación se separan láminas de 1 - 2 cm tamaño del complejo.

Se filtran en un G 4, se lavan con algunas gotas de H Cl etanol (1:1) y se guardan en un desecador con Ca Cl_2 .

El complejo es muy soluble en toda clase de alcoholes (también butanol, isobutanol) y completamente insoluble en C Cl_4 , C S_2 , benceno, tolueno. En agua se descompone poniendo en libertad iones Cl^- .

Análisis:

Pd teor = 29,60 %	Pd pract = 29,1 %
Cl teor = 38,21 %	Cl pract = 37,6 %

Preparación del complejo $(\text{Pd Cl}_4) \text{H}_2 \cdot \text{L}$
(L= bencidina)

Este complejo se obtiene en láminas pequeñas, cuando el Pd Cl_4^{2-} reacciona, en medio clorhídrico, con la bencidina disuelta en alcohol. En comparación con las aminas que contienen fluor en sus moléculas, en este caso, las láminas del complejo $(\text{Pd Cl}_4) \text{H}_2 \cdot \text{Bencidina}$ son pequeñas y sin brillo.

Se reacciona, bajo agitación y con calentamiento hasta llegar a reflujo dos soluciones: una solución de 2,0 g Pd Cl_2 /50 ml. H Cl concentrado y una disolución de 1,7 g Bencidina/40 ml. etanol.

La mezcla de reacción, de color marrón y clara, se concentra; enfriándola precipitan en algunos días láminas pequeñas marrones del complejo $(\text{Pd Cl}_4) \text{H}_2 \cdot \text{Bencidina}$.

También este complejo es muy soluble en etanol - H Cl concentrado y por tanto, recomendamos que se lave con unas gotitas de una mezcla etanol-H Cl (1:1). Su solubilidad es mayor que en el caso de los otros compuestos discutidos y que contienen el anión Pd Cl_4^{2-} . Se filtra en un G 4 y se guarda en un desecador con Ca Cl_2 .

También muy insoluble en benceno, tolueno, C S_2 , C Cl_4 y C H Cl_3 .

Análisis:

Pd teor = 23,3 %	Pd pract = 25,1 %
Cl teor = 30,2 %	Cl pract = 32,84 %

Preparación del complejo (Pd Cl₄) H₂ . 2L**(L= piridina.)**

La preparación del complejo de Pd Cl₄²⁻ con piridina es diferente del método utilizado en la preparación de los complejos con derivados de anilina, en el sentido que la adición del derivado de piridina (líquido) se hace sin su previa disolución en etanol. Hemos trabajado de la siguiente manera, obteniendo láminas bastantes grandes (0,25 - 0,5 cm) del complejo amarillo-pardo.

Se mezclan, bajo calentamiento y fuerte agitación, una disolución de 1,8 g Pd Cl₂/ 50 ml. H Cl concentrado, con 1,5 ml de piridina. La mezcla de reacción de color amarillo se concentra hasta que llega a 1/5 de su volumen inicial. Se enfría la mezcla de reacción en un baño de hielo y se guarda unos días a la temperatura ambiente. Precipitan láminas del complejo (Pd Cl₄) H₂ . 2 piridina que se filtran en un G 4 y se lavan con alcohol - H Cl concentrado (1:1). Después se guardan en un desecador con Ca Cl₂. El complejo es muy soluble en toda clase de alcohóles.

Análisis:

Pd teor = 31,54 %	Pd pract = 32,31 %
Cl teor = 41,69 %	Cl pract = 40,5 %

Preparación del complejo (Pd Cl₄) H₂ . 2L
(L= 2,4 Lutidina)

Se suelen obtener cuantitativamente esta láminas pardo-amarillas del complejo con lutidina, respetando las siguientes indicaciones:

2,0 g Pd Cl₂/50 ml. H Cl concentrado se mezclan, bajo fuerte agitación y con calentamiento, con 1,80 ml de 2,4 lutidina. La concentración de la mezcla de reacción, hasta el reflujo, conduce a la obtención de unas láminas finas, del complejo (Pd Cl₄) H₂ . 2L (L= 2,4 lutidina).

Desde la mezcla concentrada el complejo cristaliza en unos días a la temperatura ambiente.

Es insoluble en tolueno, benceno, nitrobenceno, acetona, éter y C Cl₄. Muy soluble en alcoholes (etílico, metílico, butílico e isoamílico) y también en varias mezclas de estos alcoholes con H Cl concentrado. Se filtra en un G 4 y se lava con algunas gotas en etanol - H Cl concentrado (1:1). Se guarda en un desecador con Ca Cl₂.

Análisis:

Pd teor = 30,81 %	Pd pract = 32,08 %
Cl teor = 40,69 %	Cl pract = 40,03 %

Preparación del complejo (Pd Cl₄) H₂ . 2L(L = 2 amino - 5CH₃ piridina)

Los complejos de Pd Cl₄²⁻ con derivados de aminopiridina, se obtienen trabajando siempre con una estequiometría Pd²⁺: ligando = 1:2. La adición del derivado de piridina se hace sin previa disolución en el etanol. Si se trabaja con una disolución etanólica del derivado de aminopiridina el rendimiento es más pequeño y las láminas más pequeñas. Se trabaja como en el caso anteriormente descrito, por la mezcla de dos disoluciones, una que contiene el anión Pd Cl₄²⁻ (2,1 g Pd Cl₂/50 ml. H Cl concentrado) y otra de 2,16 g de 2 amino - 5 CH₃ piridina. La mezcla de reacción no influye mucho en este caso, ya que también se suele obtener el complejo por simple concentración al reflujo.

Una vez concentrada la mezcla de color amarillo, hasta 1/5 de su volumen inicial, se deja enfriar a la temperatura ambiente. En algunos días precipitan láminas finas, amarillo-pardo del complejo (Pd Cl₄) H₂ . 2(2 amino - 5 CH₃ piridina). Se filtra este complejo en un G 4 y se lava varias veces con gotas de etanol-

H Cl concentrado y finalmente con H Cl concentrado. Se guarda en un desecador con K O H y Ca Cl₂.

El complejo es bastante soluble en etanol, metanol y sus correspondientes mezclas con H Cl concentrado. Sin embargo, no parece que es menos soluble en estos disolventes que los complejos de $[Pd Cl_4]^{2-}$ con derivados de anilina o con metilpiridinas. Es también insoluble en benceno, tolueno, nitrobenzeno, nitrometano, C S₂ y C H Cl₃.

Análisis:

Pd teor = 26,90 %	Pd pract = 26,02 %
Cl teor = 35,53 %	Cl pract = 38,23 %

Preparación del complejo (Pd Cl₄) H₂ . 2L

(Ls 2 Amino - 4 Metil-piridina).

Este complejo presenta características similares con el de la 2 amina - 5 CH₃ piridina, en cuanto a su solubilidad. Poco soluble en alcoholes y sus mezclas con H Cl concentrado (comparativamente con los complejos del $Pd Cl_4^{2-}$ con derivados de metilpiridina o anilina). Se trabaja agregando directamente el ligando (2,16 g de 2 Amino - 4 Metil-piridina) en una disolución fuertemente clorhídrica que contiene el anión $Pd Cl_4^{2-}$ (2,1 g Pd Cl₂/50 ml. H Cl concentrado). La mezcla se concentra hasta llegar a 1/5 de

su volumen inicial (no es imprescindible mantener una fuerte agitación). Al enfriar la mezcla concentrada, de color amarillo pardo claro, precipitan láminas marrones del complejo $(\text{Pd Cl}_4) \text{H}_2 \cdot 2$ (2-Amino - 5 Metil-piridina). Se filtran en un G 4 y se lavan con algunas gotas de H Cl concentrado. Se desecan en un desecador con Ca Cl_2 y K O H. El complejo es algo soluble en alcoholes pero muy insoluble en tolueno y benceno. Soluble en H Cl concentrado.

Análisis:

Pd teor = 26,90 %	Pd pract = 27,2 %
Cl teor = 35,53 %	Cl pract = 38,33 %

Preparación del complejo $(\text{Pd Cl}_4) \text{H}_2 \cdot 2\text{L}$ (L= Piperidina).

El complejo amarillo-pardo de $(\text{Pd Cl}_4) \text{H}_2 \cdot 2$ piperidina cristaliza en láminas pequeñas, desde una solución clorhídrica de Pd Cl_2 (1,9 g Pd Cl_2 /50 ml. H Cl) en el cual se habían añadido (bajo agitación y con calentamiento) unos 1,6 ml de piperidina.

Se filtra en un G 4 y se recoge en un desecador con K O H y Ca Cl_2 ya que la limpieza del producto se efectúa con H Cl concentrado.

El complejo, muy insoluble en disolventes orgánicos ordinarios, es muy soluble en alcoholes (inferiores y sus correspondientes mezclas 1:1, 1:2, 1:3 con H Cl concentrado.

Análisis:

Pd teor = 32,31 %	Pd pract = 30,71 %
Cl teor = 42,68 %	Cl pract = 40,35 %

4.- Preparación de los complejos $(\text{Au Cl}_4) \text{H}_2 \cdot 2\text{L}$

La preparación de los complejos $(\text{Au Cl}_4) \text{H}_2 \cdot 2\text{L}$ fue descrita por vez primera por Basolo y sus colaboradores ().

Ellos trabajaban con la reacción entre el ácido tetracloroáurico ($\text{H Au Cl}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$) disuelto en alcohol, con el clorhidrato de una amina primaria, alifática, disuelta en alcohol. Teniendo en cuenta la posible hidrólisis de la especie $[\text{Au Cl}_4]^-$ indicada por estos autores trabajamos sin utilizar mucho alcohol y reduciendo de esta manera, la hidrólisis eventual del $[\text{Au Cl}_4]^-$.

Generalmente, los complejos en los cuales L = derivado de piridina, quinoquina, aminopiridina o anilina, se obtienen por la reacción entre el ácido tetracloroáurico (H Au Cl_4) (indicada por estos au-

tores) disuelto en H Cl concentrado, y la amina aromática, líquida. Si la amina aromática es sólida, se disuelve en la cantidad mínima de etanol.

La mezcla de reacción, de color amarillo, rojo claro, se concentra bajo fuerte agitación hasta que llega a unos $1/5 - 1/7$ de su volumen inicial. Enfriando bruscamente esta mezcla precipitan agujas rojas del complejo $(\text{Au Cl}_4) \text{H}_2 \cdot 2\text{L}$. Estas agujas se pueden recrystalizar del H Cl concentrado, llegando a unos 2 cm de longitud.

El color rojo de los compuestos se verifica en el caso de los derivados de aminopiridina.

Los complejos que contienen metil piridinas, piridina no sustituida y anilina son de color amarillo, y los correspondientes cristales aciculares mucho más pequeños.

Los intentos de obtener complejos $(\text{Au Cl}_4) \text{H}_2 \cdot 2\text{L}$ (donde L= derivados de anilina, conteniendo grupos amínicos, $-\text{C F}_3$, Cl) no han tenido éxito. Aún si trabajamos con la reacción entre el ácido tetracloroáurico (H Au Cl_4) disuelto en H Cl concentrado y los clorhidratos de los varios derivados de anilina (disueltos en alcohol), no conseguimos obtener unos compuestos bien definidos. Se obtienen siempre unas mezclas de clorhidrato de la amina, $\text{H} [\text{Au Cl}_4]$ y productos de la degradación del $\text{H} [\text{Au Cl}_4]$.

Todos estos compuestos son muy solubles en varios alcoholes y sus correspondientes mezclas con H Cl concentrado, siendo hidrolizados por soluciones acuosas a un pH superior al de 2.

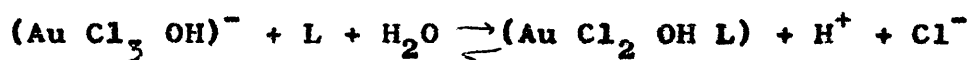
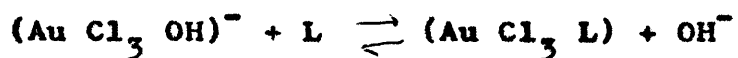
En acetona, benceno, tolueno, C Cl_4 , CS_2 , nitrometano son muy insolubles.

Son estables a la exposición de la luz y se recomienda que sean guardados en un desecador Ca Cl_2 y K O H, ya que se lavan con gotas de H Cl concentrado.

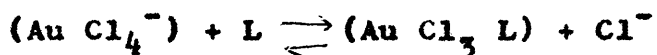
Habíamos insistido en el hecho de que, la reacción por la cual suele obtenerse el complejo $(\text{Au Cl}_4) \text{H}_2$. 2L, debe ser realizada en medio fuertemente clorhídrico. Por ningún concepto no se puede trabajar en un PH superior de 2; en una serie de investigaciones recientes (sobre la cinética de la obtención del complejo de Au^{3+} con la thiomorfolin - 3 - one). De Filippo y sus colaboradores ((20) indican) que en la obtención del complejo Au Cl T , el PH oscila entre 3 - 5.

Podemos imaginar, que si se trabaja utilizando sales inorgánicas que contienen el anión $[\text{Au Cl}_4]^-$, como la Na (Au Cl_4) y K (Au Cl_4) , la reacción con la amina conduce a la obtención de un complejo $[\text{Au Cl}_3 \text{L}]$, vía una reacción de sustitución.

De Fillippo, indica también que el mecanismo, por el cual se substituíra un átomo de cloro del complejo Au Cl_4^- vía hidrólisis, es:



Sin embargo la reacción que ocurre por la sustitución del OH^- con el ligando L, es una reacción directa de sustitución:



debe ser, con mucha probabilidad, eliminado.

Tomando ahora en cuenta que, el ligando utilizado por De Fillippo y sus colaboradores, la tiomorfolín -3-one es muy similar a la morfolina, con la cual trabajamos nosotros, la obtención del complejo $(\text{Au Cl}_4) \text{H}_2 \cdot 2\text{L}$ es también posible (donde L= tiomorfolín - 3-one) con la condición de trabajar directamente con el ácido tetracloroáurico y en un pH = 1 - 2 (medio clorhídrico).

Se indica también que, trabajando en un medio etanólico (por la reacción entre $\text{Na (Au Cl}_4)$ y el

ligando L), la inicial hidrólisis del Au Cl_4^- es, en parte, compensada, por la presencia del ión Cl^- en grandes concentraciones, ya que (según De Fillippo) las concentraciones (Au Cl_4^-) $(\text{Au Cl}_2 \text{ O H L})$ $(\text{Au Cl}_3 \text{ OH}^-)$.

Los valores de la H y S, (calculados en Kcal/mole) por De Fillippo, ilustran muy bien valores de 14,3 y respectivamente 24,6 Kcal/mole (20).

Si en la obtención de los complejos que contienen enlaces de hidrógeno, $(\text{Au Cl}_4) \text{H}_2 \cdot 2\text{L}$, es imprescindible mantener un $\text{pH} = 1 - 2$, la obtención de los complejos $(\text{Pd Cl}_4) \text{H}_2 \cdot 2\text{L}$ es posible hasta un $\text{pH} = 3 - 3,5$.

Este hecho está relacionado con la observación hecha por De Fillippo que los valores E Kcal/mole (que dan el "perfil energético" de la reacción de hidrólisis) son, para el Au Cl_4^- con 40 % más pequeñas que para el Pd Cl_4^{2-} .

También, relacionando ahora la gran facilidad de hidrólisis del (Au Cl_4^-) (comparativamente con el Pd Cl_4^{2-} y Cu Cl_4^{2-}), me parece que la demasiada grande solubilidad de los complejos $[\text{Au Cl}_4] \text{H}_2 \cdot 2\text{L}$, preparada por nosotros, en alcoholes, debe asociarse con la formación de los iones $(\text{Au Cl}_3 \text{ S}^-)$, donde S= el alcohol., fenómeno que no ocurre en una gran proporción en el caso de los complejos con (Pd Cl_4^{2-}) y (Cu Cl_4^{2-}) , o es inexistente.

Preparación del complejo $(\text{Au Cl}_4) \text{H}_2 \cdot 2\text{L}$
(L= piridina)

0,27 g H $(\text{Au Cl}_4) 2\text{H}_2\text{O}$ se disuelve en 20 ml. H Cl concentrado. En la solución de color amarillo se agregan, gota a gota, 0,4 ml de Piridina. La mezcla de reacción se calienta, bajo fuerte agitación hasta llegar al reflujo; se continúa concentrándola hasta llegar a unos 5 - 7 ml. de volumen.

Enfriando bruscamente la mezcla de reacción, en un vaso de hielo, precipitan cristales pequeños aciculares y de color amarillo. Se filtran en un G 4 y se lavan con H Cl concentrado. No se recomienda lavarlos con mezclas de H Cl - etanol, ya que el complejo $[\text{Au Cl}_4] \text{H}_2 \cdot 2 \text{py}$, es demasiado soluble en tales soluciones.

El complejo es, además muy soluble en mezclas de acetona - H Cl concentrado, todo tipo de alcoholes y completamente insoluble en C Cl_4 y C S_2 . Se guarda en un desecador con Ca Cl_2 y K O H con el fin de eliminar completamente las trabas de H Cl.

Si se disuelve el ácido tetracloroáurico en una mezcla de etanol - H Cl concentrado (1:3), se suele también, por el mismo procedimiento, obtener las agujas doradas del complejo $(\text{Au Cl}_4) \text{H}_2 \cdot 2 \text{piridina}$, pero con un rendimiento muy inferior (debido a la alta solubilidad del complejo en etanol). El mismo fenómeno, es decir, una baja en el rendi-

miento ocurre si se trabaja con la piridina disuelta en 3 - 4 ml. de etanol.

Aun más, si la estequiometría $Au^3 + : L$ en vez de ser 1:2, es modificada (trabajando con un exceso de piridina), el complejo no precipita más. Este hecho puede ser explicado teniendo en cuenta:

a.- Una posible degradación de las estructuras $[Au Cl_4]$ en presencia de un exceso de piridina que cambiará el PH óptimo de reacción (pH = 1 - 2).

b.- La formación de unas especies iónicas, aductos, con piridina de tipo $(Au Cl_4) \text{ piridina } H \cdot \text{piridina}$, como indica Walton (14) para el complejo similar de Tl : $(Tl I_4) \text{ py } H \cdot \text{py}$.

Análisis:

Au teor = 37,8 %	Au pract = 35,97 %
Cl teor = 27,06 %	Cl pract = 28,9 %

Preparación del complejo $(Au Cl_4) H_2 \cdot 2L$ (L= 2,4 Lutidina)

Se suele obtener el complejo con 2,4 Lutidina proporcionando la reacción entre el ácido tetracloroáurico (0,27 g $H[Au Cl_4] \cdot 2H_2O/20 \text{ ml. } HCl \text{ concentrado}$) y 0,4 ml de 2,4 lutidina. La mezcla de reacción de color rojo-amarillo, debido a la formación

del complejo $(\text{Au Cl}_4) \text{H}_2 \cdot 2$ (2,4 lutidina) se concentra hasta que llega a unos 10 ml. No es imprescindible mantener una fuerte agitación en este tiempo. Una vez concentrada la mezcla, se enfría bruscamente, en un vaso con hielo. Precipitan en algunas horas cristales aciculares amarillo-rojos del complejo. También muy soluble en etanol, se filtran en un G 4 y se lavan con varias gotas de H Cl concentrado. Se guardan en un desecador con Ca Cl_2 y K O H . El complejo, estable en el aire, se descompone vía hidrólisis en agua dando soluciones cuya acidez es más grande que $\text{pH} = 3$.

Insoluble en C Cl_4 , benceno y tolueno, es muy soluble en toda clase de alcoholes y sus correspondientes mezclas con H Cl concentrado (1:1, 1:2, 1:3).

Análisis:

Cl teor = 27,72 % Cl pract = 28,31 %

Preparación del complejo $(\text{Au Cl}_4) \text{H}_2 \cdot 2\text{L}$

L = 2,4,6 metil piridina.

En gran cantidad se obtiene este complejo en forma de agujas amarillas, si se respetan las indicaciones (en cuanto a la acidez del medio y la no-utilización del disolvente para la amina) anteriormente citadas.

0,237 g ácido tetracloroáurico se disuelven en 20 ml. de H Cl concentrado. Se agregan, gota a gota, unos 0,4 ml de colidina y la mezcla así obtenida se concentra hasta el reflujo. Se enfría la mezcla concentrada en un baño con hielo y, en algunos días, precipitan agujas rojo-amarillas del complejo $(\text{Au Cl}_4) \text{H}_2 \cdot 2 (2,4,6 \text{ colidina})$. Muy solubles en etanol, metanol, butanol, por esta razón se limpia (en un G 4) con gotas de H Cl concentrado. Completamente insoluble en tolueno, benceno y C Cl_4 . Se guarda en un desecador con Ca Cl_2 y K O H .

En soluciones acuosas, aún con alguna acidez ($\text{PH} = 3$), se hidroliza. Muy soluble en H Cl concentrado.

Análisis:

Cl teor = 24,09 % Cl pract = 26,31 %

Preparación del complejo $(\text{Au Cl}_4) \text{H}_2 \cdot 2\text{L}$

L= quinoleína

El complejo del anión $[\text{Au Cl}_4]^-$, con la quinoleína se presenta también con un habitus circular y es de color rojo-amarillo. Parece que, con el incremento de los sustituyentes en el ciclo piridínico (metil-piridinas) y también en el número de los ciclos aromáticos el color de las agujas de estos complejos se desplaza hasta rojo-naranja.

En una disolución fuertemente ácida que contiene el anión $[\text{Au Cl}_4]^-$ (0,27 g ácido tetracloroáurico/20 ml. H Cl concentrado), se vierten, gota a gota, unos 0,5 ml de quinoleína. La reacción es exoterma ya que la mezcla se calienta un poco. Se concentra la mezcla de reacción, de color rojo-amarillo, hasta que llega a un volumen de aproximadamente, 6 - 7 ml. Enfriándola en un baño con hielo, precipitan en unas 48 horas agujas rojo-naranja del complejo $\text{Au Cl}_4 \cdot \text{H}_2 \cdot 2 \text{ quinoleína}$. El complejo se filtra en un G 4 y se lava varias veces con gotas, de H Cl concentrado. Es muy soluble en alcoholes y en H Cl concentrado. Se guarda en un desecador.

Análisis:

Cl teor = 27,35 % Cl pract = 28,02 %

Preparación del complejo $(\text{Au Cl}_4) \cdot \text{H}_2 \cdot 2\text{L}$

(L= Isoquinoleína)

Se obtiene respetando las mismas proporciones que en el complejo con quinoleína. Agujas rojo-amarillas, muy solubles en alcoholes.

Análisis:

Cl teor = 27,35 Cl pract = 28,02 %

Preparación del complejo $(\text{Au Cl}_4) \text{H}_2 \cdot 2\text{L}$
(L= 2 Amino - 5 Metil-piridina).

En el caso de los complejos con Aminopiridinas, recomendamos la disolución del ligando (que en la mayoría de los casos es sólido), en la cantidad mínima de etanol. Sin embargo, para las aminopiridinas líquidas, se recomienda su empleo como tales, sin previa disolución en alcohol u otro solvente. Hasta recordar, que, de todas maneras la solubilidad de los complejos $(\text{Au Cl}_4) \text{H}_2 \cdot 2$ (Amino piridinas sustituidos) es muy grande en alcohol y H Cl concentrado. Esta solubilidad es más grande con respecto a los complejos de $[\text{Au Cl}_4]^-$ con metil-piridinas o quinoleínas.

Por esta razón el rendimiento de obtención de los complejos con aminopiridinas metiladas es, también, muy inferior, respecto a los complejos similares con piridinas metiladas o quinoleínas.

Sin embargo, la recristalización de los complejos con aminopiridinas metiladas conduce siempre a la obtención de unas agujas rojas muy finas de unos 1 - 2,5 cm longitud.

Si se reaccionan 0,2 g $\text{H}[\text{Au Cl}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ /10 ml. H Cl concentrado con 0,5 ml de 2 amina - 5 Metil-piridina, la mezcla toma el color rojo-anaranjado en la reacción. Al concentrarla, y después de enfriarla

rapidamente, precipitan en algunos días agujas rojas del complejo $[\text{Au Cl}_4]\text{H}_2 \cdot 2$ (2 amino - 5 Metil-piridina). La reeristalización del complejo, obtenido en un rendimiento pequeño, conduce a la obtención del complejo de los correspondientes cristales aciculares de unos 1,5 - 2,5 cm de longitud. El complejo es muy soluble en etanol, todas clases de alcoholes y en H Cl concentrado.

Se filtra en un G 5 y se lava con algunas gotitas de H Cl concentrado. Se deseca en un desecador con Ca Cl_2 y K O H. Es inmediatamente hidrolizado, en medios alcohólicos que llevan un pH superior al de 2,5 - 3.

Insoluble en C Cl_4 , C S_2 y tolueno.

Análisis:

Cl teor = 25,22 % Cl pract = 26,23 %

Preparación del complejo $(\text{Au Cl}_4)\text{H}_2 \cdot 2$

(2 Amino - 5 Metil-piridina)

El complejo de color naranja-rojo acicular que corresponde a la fórmula $[\text{Au Cl}_4]\text{H}_2 \cdot 2$ (2 Amino - 5 Metil-piridina) se puede obtener si se reacciona una disolución fuertemente clorhídrica de ácido tetracloroáurico (0,2 H Au Cl_4 /30 ml. H Cl concentra-

de) con 0,5 g 2 amino - 5 Metil-piridina/ 5 ml. etanol. La mezcla de reacción de color amarillo-naranja se concentra hasta que llega a 1/5 de su volumen inicial. Luego, se enfría rápidamente en un baño con hielo, y en algunos días, precipitan grandes cristales aciculares, rojos, del complejo $(\text{Au Cl}_4) \text{H}_2 \cdot 2 (2 \text{ Amino} - 5 \text{ Metil-piridina})$.

El complejo se filtra en un G 4 y se lava con algunas gotitas de H Cl concentrado. Debido a la gran solubilidad en H Cl concentrado, es imposible evitar las pérdidas. Se realizan con poco rendimiento. Otras recristalizaciones, a partir del filtrado.

El complejo se guarda en un desecador con Ca Cl_2 y K O H. Es muy soluble en toda clase de alcoholes, sus respectivas mezclas con H Cl e insoluble en tolueno y benceno.

Análisis:

Cl teor = 25,22 % Cl pract = 27,01 %

Preparación del complejo $(\text{Au Cl}_4) \text{H}_2 \cdot 2$ (2 Amino - 5 Metil-piridina)

Tanto este complejo como sus análogos con aminopiridinas metiladas, suele obtenerse en forma de agujas rojas, cuando el ácido tetracloruroáurico

reacciona con el ligando, en medio fuertemente ácido (pH = 1 - 2).

Hemos trabajado mezclando las disoluciones de 0,2 g $H[AuCl_4]$ /50 ml. de H Cl concentrado y de 0,2 g 2 Amino - 4 Metil-piridina/5 ml. etanol, y, después, concentrando la mezcla de reacción clara y de color amarillo-naranja.

El enfriamiento de dicha mezcla concentrada, en un baño con hielo, conduce a la obtención (en algunas horas) de agujas rojas que corresponden al complejo $(AuCl_4)H_2 \cdot 2(2 \text{ amino} - 4 \text{ Metil-piridina})$. Estas agujas son mucho más pequeñas (0,2 - 0,5 cm) que los cristales de los complejos del $AuCl_4^-$ con aminopiridinas metiladas en la posición 5 y 6.

Muy soluble en alcohol y H Cl concentrado, el complejo se filtra en un G 4 y se lava con algunas gotas de H Cl concentrado.

El rendimiento es muy bajo, ya que ocurren grandes pérdidas al lavar el complejo. Este complejo es insoluble en tolueno y benceno, pero soluble en acetona - H Cl concentrado. Se guarda en un desecador con $CaCl_2$ y KOH.

Análisis:

Cl teor = 25,22 % Cl pract = 26,04 %

DISCUSION DE RESULTADOSSINTESIS Y ANALISIS DE LOS COMPLEJOS
=====1) Síntesis.

Primeramente tendremos que mencionar las razones que nos determinaron a elegir las siguientes clases de aminas, empleadas como ligandos: anilina, fluorederivados de anilina, bencidina, metilderivados de bencidina, piridinas, metilpiridinas, aminopiridinas, amina-metil-piridinas, quinoletina e isoquinoletina.

La elección de los derivados mencionados se relaciona con la existencia de unas correlaciones entre la densidad π electrónica localizada sobre el átomo donador de nitrógeno (que varía según el tipo y posición del grupo sustituyente en el ciclo aromático) y la facilidad de obtención de los complejos $(MeX_4) H_2 \cdot 2L$.

Por esta razón, hemos elegido varios fluoroderivados de anilina, ya que el grupo sustituyente fluor repele fuertemente los electrones del ciclo aromático, aumentando la densidad de carga π electrónica sobre el grupo $-NH_2$ donador. Y en verdad, con las anilinas fluoruradas, se obtienen siempre

con gran facilidad, los respectivos complejos.

Ahora bien, este mismo efecto se obtiene con anilinas metiladas, en las cuales el grupo $-CH_3$ también aumenta la densidad de carga π electrónica localizada sobre el átomo donador de nitrógeno. La elección de la bencidina y su metilderivados fue motivada por una doble razón:

a) Ver si la existencia de dos ciclos aromáticos distanciados por un enlace C-C permite la realización de unas estructuras laminaras, (caso de los complejos con $Cu Cl_4^{2-}$).

b) Ver si las sustituciones con grupos CH_3 simultaneos en los dos anillos aromáticos de la bencidina, también aumentan la capacidad del ligando para producir un enlace de hidrógeno, ya que la carga π electrónica sobre los grupos $-NH_2$ debe ser aumentada.

Ambas hipótesis fueron debidamente comprobadas, ya que tanto la bencidina como la metilbencidina, forman al menos con el $(Cu Cl_4^{2-})$ estructuras laminaras.

La elección de la piridina y sus derivados se relaciona con el hecho que la basicidad del átomo de nitrógeno piridínico es mayor que en el caso de la anilina y sus derivados y por lo tanto, la faci-

lidad (por parte de estos ligandos) de realizar enlaces de hidrógeno con los iones $\text{MeX}_4^{\text{R-}}$ es mayor que en el caso de los derivados de anilina. Y en efecto, así es, ya que prácticamente todos los iones $\text{MeX}_4^{\text{R-}}$ empleados forman complejos del tipo $(\text{MeX}_4) \text{H}_2 \cdot 2 \text{Py}$ (Py= piridina y sus derivados).

El rendimiento, pureza y facilidad de obtención, junto con el habitus aparente cristalográfico (cristales aciculares del tamaño de 1 cm) son considerablemente superiores en los complejos con metilpiridinas y aminometilpiridinas, que en el caso de las aminopiridinas.

Este hecho, representa un buen acuerdo con la baja de la carga electrónica del átomo de nitrógeno en las series:

metilpiridina > aminometilpiridina >
piridina > aminopiridinas.

Respecto a las diferencias en función de las posiciones de los sustituyentes en el mismo grupo de piridinas, son poco apreciables en cuanto se refieren a la facilidad de obtención, rendimiento y pureza de los complejos; aunque se manifiestan algunos en espectroscopia I.R., conductimetría y Rayos X, como veremos en los capítulos correspondientes.

Empleamos también la quinoleína y algunos de sus derivados, ya que esperábamos que la condensación del ciclo piridínico con el ciclo bencénico aumentara la carga electrónica del nitrógeno piridínico. Y es un hecho perfectamente comprobado que los complejos con quinoleína se obtienen muy fácilmente con un gran rendimiento y pureza. Por lo tanto (hecho confirmado por las determinaciones de I.R.) el enlace de hidrógeno es muy fuerte en todos los complejos del anión (MeX_4^{n-}) con quinoleína y sus derivados.

Con la finalidad de observar las influencias inducidas por el grupo donador ($-NH-$, $-N-$), en la formación de los complejos $(MeX_4) H_2 \cdot 2L$ y en la estructura del complejo (laminar, acicular, amorfo), se emplearon también la piperidina (que contiene el grupo $-NH-$), la díciclo-hexilamina, la morfolina (que también contiene el grupo donador $-NH-$), la fenantrolina y el 2,2 dipiridilo (que contiene un enlace donador $C=N$ como en la piridina), y urotropina (que contiene un enlace $-N-$).

2) En los complejos con piridina nosotros intentamos ver si la observación de Willett (de que el enlace donador es quien determina preferentemente el tipo de estructura cristalina del complejo) se aplica también a los aniones $(Au Cl_4^-)$, $(Pd Cl_4^{2-})$ y no solo al $[Cu Cl_4]^{2-}$. Observamos que, en concordancia con la hipótesis de Willett, al ser el grupo do-

nador -NH_2 , siempre se obtienen complejos laminares (cualquiera que sea el anión MeX_4^{2-}). Cuando el ligando contiene como agente donador al grupo -NH- (insertado entre dos ciclos aromáticos como en la dicitclohexilamina o dentro de un ciclo aromático, como en el caso de la morfolina y piperidina), los complejos no poseen ya estructuras laminares, sino de un tipo más complicado o aciculares (piperidina). En el caso de la fenantrolina y del 2,2 dipiridil (donde obtuvimos complejos solo con $[\text{CuCl}_4]^{2-}$) los complejos presentan una estructura amorfa; probablemente es difícil mantener un conjunto laminar, debido al inmenso volumen del ligando, que no se coloca dentro de las láminas de $[\text{CuCl}_4]^{2-}$. Con la urotropina ocurre el mismo fenómeno (ella contiene un átomo de nitrógeno -N-) y el complejo con $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ es amorfo.

3) Sobresale una observación en lo que se refiere a la facilidad de la preparación y rendimiento, para los complejos $(\text{MeX}_4) \text{H}_2 \cdot 2\text{L}$. Primeramente que los complejos, solo los formados en un anión bivalente $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ y $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ se obtienen con todos los tipos de ligandos empleados (derivados de anilina, piridina, quinoleína) en tanto que la obtención de los complejos con el anión monovalente como $[\text{FeCl}_4]^-$ y $[\text{AuCl}_4]^-$ es mucho más difícil y se obtienen complejos solamente con la anilina (FeCl_4^-) o con los derivados de piridina (AuCl_4^-).

Las diferencias grandes, entre el comportamiento de los iones $[\text{FeCl}_4]^-$ y $[\text{AuCl}_4]^-$, por una parte y el de los iones $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ y $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ por otra, deben relacionarse con dos factores:

1) La estabilidad química en soluciones ácidas, de los varios iones $[\text{MeCl}_4]^{n-}$.

2) La carga eléctrica negativa de dichos iones, y su importancia en las interacciones primarias electrostáticas que finalizan en la formación de un enlace intermolecular de hidrógeno entre $[\text{MeX}_4]^{n-}$ y $^+\text{NH}_3\text{-R}$.

Sin duda, la estabilidad química más alta, naturalmente en soluciones ácidas, es con los iones $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ y $[\text{PdCl}_4]^{2-}$.

En varias soluciones ácidas ($\text{ph} = 1-2$), el ión que existe es sólo $[\text{CuCl}_4]^{2-}$, en el caso del Pd^{2+} , en disoluciones clorhídricas, también existe un número grande de iones $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ y muy pocos $[\text{PdCl}_6]^{2-}$. Hemos obtenido toda clase de complejos $(\text{PdCl}_4) \text{H}_2 \cdot 2\text{L}$ y $[\text{CuCl}_4 \text{H}_2 \cdot 2\text{L}]$. En el caso del $[\text{AuCl}_4]^-$ y del $[\text{FeCl}_4]^-$, la situación es muy diferente. Según los cálculos del "perfil energético" de las reacciones del AuCl_4^- este ión es bastante inestable (aún en soluciones fuertemente clorhídricas) y en presencia de los alcoholes, ocurren varias sustituciones (según De Filippis) (20). Por esta razón, nosotros pensamos que

Las diferencias grandes, entre el comportamiento de los iones $[\text{FeCl}_4]^-$ y $[\text{AuCl}_4]^-$, por una parte y el de los iones $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ y $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ por otra, deben relacionarse con dos factores:

1) La estabilidad química en soluciones ácidas, de los varios iones $[\text{MeCl}_4]^{n-}$.

2) La carga eléctrica negativa de dichos iones, y su importancia en las interacciones primarias electrostáticas que finalizan en la formación de un enlace intermolecular de hidrógeno entre MeX_4^{n-} y $^+\text{NH}_3\text{-R}$.

Sin duda, la estabilidad química más alta, naturalmente en soluciones ácidas, es con los iones $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ y $[\text{PdCl}_4]^{2-}$.

En varias soluciones ácidas ($\text{ph} = 1-2$), el ión que existe es sólo CuCl_4^{2-} , en el caso del Pd^{2+} , en disoluciones clorhídricas, también existe un número grande de iones $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ y muy pocos $[\text{PdCl}_6]^{2-}$. Hemos obtenido toda clase de complejos $(\text{PdCl}_4) \text{H}_2 \cdot 2\text{L}$ y $[\text{CuCl}_4] \text{H}_2 \cdot 2\text{L}$. En el caso del $[\text{AuCl}_4]^-$ y del $[\text{FeCl}_4]^-$, la situación es muy diferente. Según los cálculos del "perfil energético" de las reacciones del $[\text{AuCl}_4]^-$ este ión es bastante inestable (aún en soluciones fuertemente clorhídricas) y en presencia de los alcoholes, ocurren varias sustituciones (según De Filippo) (20). Por esta razón, nosotros pensamos que

el ión $[\text{AuCl}_4]^-$ conduce a la formación de complejos sólo con aquellas aminas poseedoras de una elevada carga π electrónica del átomo donador de nitrógeno. Y es precisamente por esta razón, obtuvimos únicamente complejos $(\text{AuCl}_4)^- \cdot \text{H}_2 \cdot 2\text{L}$ (L= piridina y sus derivados) sin poder lograr los complejos correspondientes con derivados de anilina.

El ión $[\text{FeCl}_4]^-$ también es muy inestable en soluciones, aun ácidas, (según indica Kertes, mencionando las dificultades en la consecución de los complejos $(\text{FeCl}_4)^- \cdot \text{H}_2 \cdot 2\text{L}$, L derivado de amina alifática. Por esta razón no conseguimos aislar complejos del ión $(\text{FeCl}_4)^-$ ni siquiera en las piridinas. Solamente se obtuvo el complejo $(\text{FeCl}_4)^- \cdot \text{H}_2 \cdot 2$ anilina en forma de pequeñas láminas.

Sin duda, el hecho de que la carga del $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ y $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ es 2-, tiene un papel importante, y que son estos iones se obtienen prácticamente toda clase de complejos del tipo $[\text{MeCl}_4]^- \cdot \text{H}_2 \cdot 2\text{L}$. Hay que considerar que el enlace intermolecular de hidrógeno, supone, al menos en el momento de la interacción primaria entre los iones $[\text{MeCl}_4]^-$ y NH_3^+-R (acercamiento) un fuerte porcentaje de interacción o enlace, puramente electrostático. Por esta razón, podemos explicar también por qué tanto el anión monovalente $[\text{FeCl}_4]^-$ como el $[\text{AuCl}_4]^-$ forman con mucha dificultad el enlace intermolecular de hidrógeno, ya que la interacción entre sus cargas y el ión NH_3^+-R es más pequeña que la similar entre los aniones

bivalentes $(\text{CuCl}_4)^{2-}$, $(\text{PdCl}_4)^{2-}$ y $\text{NH}_3\text{-R}$; no dan complejos con los derivados de anilina.

Por otra parte, hay que señalar que el anión complejo $(\text{MeCl}_4)^{2-}$ no determina la estructura cristalina de los complejos $(\text{MeCl}_4)\text{H}_2 \cdot 2\text{L}$. Independientemente del tipo de anión empleado, siempre los complejos con los derivados de anilina son laminares, aquellos con derivados de piridina aciculares, y los complejos con derivados de quinoleína, también laminares. Ocurre una excepción en el caso del $(\text{PdCl}_4)^{2-}$ el cual forma también complejos laminares con los derivados de piridina, hecho que no habíamos conseguido dilucidar a la luz de las consideraciones arriba citadas.

Tanto los complejos del anión $(\text{CuCl}_4)^{2-}$ como del $(\text{PdCl}_4)^{2-}$ y del $(\text{AuCl}_4)^{-}$, forman complejos pseudolaminares (placas masivas) con la quinoleína y sus derivados.

Con respecto a la coloración del complejo del anión $(\text{CuCl}_4)^{2-}$ se observa que los obtenidos con derivados de piridina y quinoleína presentan color naranja o rojizo y los derivados de anilinas son de color amarillo-verdoso o verdes.

CAPITULO II

Espectros I.R. de los complejos que contienen un anión complejo Me X_4^{n-} y varias aminas, del tipo

$[\text{Me X}_4] \text{H}_n \cdot n\text{L}$ (L= amina aromática).

1.- Introducción bibliográfica con mención a nuestros propios trabajos sobre las bandas I.R. del grupo NH_3^+ .

La formación de los complejos $(\text{Me X}_4) \text{H}_n \cdot n\text{L}$ (donde $\text{Me} = \text{Fe}^{3+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Pd}^{2+}, \text{Au}^{3+}, \text{Re}^{7+}, \text{Ir}^{4+}, \text{Pt}^{4+}$) y L= amina aromática (1,2) u alifática, es debido, según los recientes trabajos de las escuelas de Petrev y Kertes a la formación de un enlace de hidrógeno intermolecular del tipo



En lo que nos concierne, hemos centrado nuestra atención sobre el tema del enlace de hidrógeno en varias clases de aminas, ya que el caso de nuestro complejo (mencionado arriba) es un ejemplo particular de un enlace intermolecular de hidrógeno.



donde $X = Cl^-$, Br^- , I^- , HSO_4^- , ClO_4^- , es decir el caso de las sales de aminas y de unos cuantos complejos del anión $[CuCl_4]^{2-}$ estudiado previamente por nosotros.

a) Estudio I.R. del enlace de hidrógeno en sales de aminas aromáticas y alifáticas:

Existe una amplia evidencia sobre los espectros I.R. de las sales de las aminas aromáticas y alifáticas, con varios ácidos minerales. Según Colthup y sus colaboradores, la neutralización de una base orgánica conduce a una debilidad del enlace N-H. El campo electrónico alrededor del átomo de hidrógeno es modificado como resultado de la formación del enlace $N^+ \cdots H \cdots X^-$, las bandas N-H Stretching (ν_{N-H}) se encuentran alteradas y desplazadas en la dirección de bajas frecuencias, con respecto a las bandas similares en las aminas puras. Según Colthup, la magnitud de este desplazamiento I.R., en la dirección de bajas frecuencias está siempre relacionado con la distancia $N^+ \cdots X^-$; aun más, cuando dicha distancia es corta, mayor será el desplazamiento de las bandas N-H (5). Para las aminas primarias y secundarias, las vibraciones más afectadas por la neutralización de la base nitrogenada, son debidas a las vibraciones simétricas y asimétricas Stretching, alrededor de 3400 cm^{-1} . Las bandas twisting y Rocking del grupo N-H, son generalmente bastante débiles para la identificación

del enlace de hidrógeno en las sales de aminas. Más adelante veremos, sin embargo, que habíamos conseguido la obtención de unos espectros I.R. de nuestros complejos $(M_n X_n) H_n \cdot nL$, donde a veces precisamente las bandas de deformación δ N-H corroboran excelentemente la existencia de un enlace de hidrógeno y han experimentado desplazamientos proporcionales con la fuerza del enlace de hidrógeno.

Hasta este momento se conoce que las bandas Stretching N - H, en las sales de aminas primarias aparecen en la región $3200 - 2800 \text{ cm}^{-1}$, (el grupo NH_3^+) y en las aminas secundarias en la región $2800 \text{ cm}^{-1} - 2400 \text{ cm}^{-1}$. Por fin, para las aminas terciarias estas bandas se encuentran alrededor de $2700 - 2300 \text{ cm}^{-1}$ (Según Szymanski (4) y Heacock). Para las sales de las aminas alifáticas se han estudiado solamente aminas con cadena corta (hasta 4 átomos de carbono) y especialmente las sales formadas con H Cl, H Br y H I. (A. Cabana y C. Sandorfy) (5).

Según Brisette y Sandorfy la fuerza del enlace de hidrógeno decrece en la secuencia:



con un aumento en la raya iónica y con la baja en la afinidad protónica de los iones de halógeno (6). Las bandas características para el grupo NH_3^+ se encuentra desplazadas en la dirección de bajas fre-

cuencias I.R., más para las aminas terciarias que para las aminas secundarias y primarias. Hecho que concuerda con la observación que en las sales terciarias la carga positiva está distribuida entre el átomo de nitrógeno y solamente un átomo de hidrógeno (Brisette y Sandorfy) (5,6).

Kertes utilizó en los estudios I. R. de los complejos $(\text{Fe Cl}_4) \text{H}_2 \cdot 2\text{L}$ y $(\text{Fe Br}_4) \text{H}_2 \cdot 2\text{L}$ las bandas N - H simétricas y asimétricas (Stretching) para L= dodecilamina y tridodecilamina. Tales bandas se encuentran en la región $3100 - 3000 \text{ cm}^{-1}$. Según Kertes es imprescindible centrar la atención en las bandas N - H (Stretching) y no en las $\delta \text{N} - \text{H}$ (δNH_3^+) de deformación, ya que según Kertes estas últimas son muy débiles (2).

En la literatura existe también una opinión contraria que son especialmente las bandas $\delta \text{N} - \text{H}$ (δNH_3^+) asimétricas las más afectadas por el enlace de hidrógeno (Svatos y colaboradores) (7).

b) Características I.R. del grupo NH_3^+ y NH_2^+ en complejos aminas-alifáticos y aromáticos-arcillas.

Serratosa (7)(8), estudiando el espectro I.R. de los iones de octilammonium (adsorbidos entre las láminas de vermiculita), considera también que para sacar conclusiones en cuanto a la orientación del

grupo NH_3^+ frente a las capas (láminas) de vermiculita, es mejor considerar las bandas de deformación del grupo NH_3^+ (centradas entre 1500 y 1580 cm^{-1}). El estudio del análisis normal de coordenadas, hecho por Mizushima, para el grupo $-\text{NH}_3^+$ me parece todavía muy especulativa (Mizushima)(8). Para los complejos oetilammonium vermiculita, obtenidos por Serratosa vía dos distintos procedimientos (fase "Collapsed" y fase "Fully expanded") la banda de deformación simétrica del grupo NH_3^+ se encuentra en 1570 cm^{-1} y 1505 cm^{-1} .

Aún más, el hecho de que la posición de la banda δNH_3^+ simétrica está en 1570 cm^{-1} , indica según Serratosa (8), que el enlace C - N se encuentra en posición normal frente a las láminas de silicato; en cambio si la banda α de deformación simétrica δNH_3^+ se encuentra alrededor de 1505 cm^{-1} , el enlace de hidrógeno es más débil y el grupo NH_3^+ presenta una tendencia a elegir una disposición paralela con las láminas de silicato.

La hipótesis de Serratosa me parece válida pero, sin duda alguna puede ser combatida desde dos puntos de vista: (8)

1.- En las aminas alifáticas (y aromáticas) existe una banda centrada alrededor de 1620 cm^{-1} para aminas alifáticas y 1630 cm^{-1} para la anilina, debido a la vibración "scissoring" del grupo $-\text{NH}_2$. Por tanto, esta banda está muy cerca de la banda δNH_3^+ (deformación asimétrica).

2.- Ahora, si bien el espectro I.R. discutido por Serratosa presenta distintas bandas alrededor de 1630 cm^{-1} y 1570 cm^{-1} , el mismo autor hace reservas sobre un posible "splitting" de la deformación asimétrica degenerada del grupo -NH_3^+ , causada por una baja en la simetría del grupo NH_3^+ (un enlace N - H desigual con respecto a otros dos).

Ya que la mayoría de los complejos sintetizados por nosotros poseen estructura laminar, hay sin duda alguna, semejanzas entre nuestros complejos (donde la amina protonada está insertada entre láminas de $[\text{M X}_4]^{n-}$) y el caso de la amina protonada insertada entre láminas de silicatos (complejos amas-arcillas).

Debemos, por tanto, mencionar los resultados de los estudios I.R. y de varias aminas aromáticas sorbidas sobre montmorillonita y vermiculitas, emprendidas por la escuela de Yariv (9,10).

Yariv trabajó con varias muestras de montmorillonita tipo Wyoming, saturadas previamente con varios cationes. En un trabajo muy reciente identificó el proceso de "ionización" que actúa en el caso de la ciclohexilamina sorbida en las láminas de montmorillonita saturada con iones Cu^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+} , Cu^{2+} . Para nosotros estos resultados presentan un gran interés ya que se realiza una asignación muy precisa de las bandas I. R. del grupo -NH_3^+ . Hir-

viendo la ciclohexilamina con la montmorillonita en benceno, la banda NH_3^+ stretching asimétrico situada generalmente alrededor de 3240 cm^{-1} se desplaza 3180 cm^{-1} simétrica, aparece más intenso. Para las vibraciones de deformación bending δNH_3^+ considera Yariv la simétrica situada en 1510 cm^{-1} y la asimétrica en 1625 cm^{-1} .

Algunos "Shoulder" (hombros) que pueden ser observados alrededor de 1635 cm^{-1} - 1640 cm^{-1} indican la presencia de las moléculas de agua retenidas en el complejo montmorillonita- ciclohexilamina. Otra observación muy interesante, hecha por Yariv es que, las vibraciones "bending" δNH_3^+ son mucho más intensas en el caso de otros derivados de aminas aromáticas.

Por la exposición al aire, las posiciones de las bandas NH_3^+ no cambian, indicando que los iones de ciclohexilaminium, quedan asociados con el hidróxido interlaminar.

Ahora bien, los resultados referentes a la intensidad de las vibraciones NH_3^+ , en el caso de la ciclohexilamina protonada, nos sirven para identificar, que el mismo fenómeno (veamos más adelante) ocurre en nuestros complejos $(\text{Cu Cl}_4) \text{H}_2 \cdot 2$ ciclohexilamina. Las bandas δNH_3^+ situadas en 1510 cm^{-1} y 1600 cm^{-1} son muy intensas y sin presentar salientes, cosa que no es siempre válida para los otros complejos, preparados por nosotros, (Cu Cl_4)

$H_2 \cdot 2L$ y que se manifiesta también en el complejo $(Pd Cl_4) H_2 \cdot L$ ($L =$ ciclohexilamina).

Una interpretación nuestra, puede considerar que la persistencia de bandas tan intensas (para el grupo δNH_3^+ , lo cual asegura Kertes y Petrov son siempre "débiles") consiste en la alta basicidad de la ciclohexilamina ($pka = 10,6$), en relación con la de los derivados de anilina ($pka = 4,6-8,2$).

Influye mucho también, en la intensidad y la posición de las bandas stretching y bending del grupo $-NH_3^+$, la naturaleza del catión con la cual fue saturada la montmorillonita, antes de la formación del complejo montmorillonita - ciclohexilamónioum.

Según Yariv, la alta estabilidad del complejo montmorillonita saturado con Cu^{2+} - ciclohexilamina, es evidenciado por el hecho que, considerables cantidades de amina no se pierden, siendo retenidas dentro de las montmorillonitas cúpricas, aún después de 24 horas de exposición al aire (9,10).

Las bandas internas situadas en 1510 cm^{-1} indican siempre que el ión ciclohexilamónioum absorbido está hidratado.

En un trabajo de Craciunescu (sobre los espectros I.R. de los complejos $(Cu Cl_4) H_2 \cdot 2L$ ($L =$ anilina, cloroanilina, O m,p) y nitroanilina), se in-

dican las bandas NH_3^+ de deformación (11).

En este caso, los desplazamientos y la intensidad de las bandas NH_3^+ (simetría, asimetría) son más concluyentes. Las bandas asimétricas NH_3^+ aun estando centradas alrededor de 3000 cm^{-1} (una banda larga sin salientes) y las simétricas (N - H simetría) alrededor de 28000 m^{-1} , una banda aguda sin salientes (tabla 2).

Desgraciadamente, Craciunescu y Oancea se limitaron a identificar la presencia de las bandas dNH_3^+ y dHN_3^+ en los complejos $(\text{Cu Cl}_4) \text{H}_2 \cdot 2\text{L}$ (L= derivados de anilina) sin relacionar los espectros I. R. con la formación del enlace de hidrógeno.



siendo influenciados por los trabajos de Yariv (asignación estática de estas bandas en la adsorción interlaminar de los iones anilinium entre varias láminas de montmorillonita y vermiculita (9, 10)).

Las ideas de estos trabajos (1970) fueron oscurecidas por la consideración estática de un tipo de interacción electrostática entre los dos iones: $[\text{Cu Cl}_4]^{2-}$ y $^+\text{NH}_3\text{-R}$, existiendo como tales. Fue sin duda, además, una influencia de los trabajos iniciales de Spacu y Macarovici, quienes, sintetizando

por vez primera complejos laminares del tipo $[\text{Cu Cl}_4] \text{H}_2 \cdot 2\text{L}$ (L= derivado de anilina y piridina) los consideraron como un modelo electrostático tipo "Wernher" (12,13).



El trabajo mencionado, aporta datos de conocimiento bibliográfico, sin ningún intento de conocer el mecanismo íntimo de la formación de estos complejos (11).

c) Identificación espectroscópica I.R. de los complejos amina protonada - anión metálico complejo.

En el estudio de los complejos $(\text{Cu Cl}_4) \text{H}_2 \cdot 2\text{L}$ (L= derivados de xilidinas) hecho también por Craciunescu y Oancea (1970) se mantienen las mismas reservas sobre la existencia de unos enlaces de hidrógeno intermoleculares, prevaleciendo el enfoque "iónico" de Spacu y Macarovici (atracción puramente electrostática entre dos distintas entidades $[\text{Cu Cl}_4]^{2-}$ y $^+\text{NH}_3 - \text{R}$) (11-13).

Sin embargo, los mencionados trabajos de Craciunescu, (11) aportaron, al menos del punto de vista bibliográfico, novedades en cuanto a la asignación correcta de las bandas NH_3^+ , y por tanto una prueba suplementaria, en lo que concierne a la exis

tencia bien definida de los complejos laminares $(\text{Cu Cl}_4) \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{L}$ (L= derivado de anilina).

En los trabajos ulteriores (en impresión) de Doadrio y Craciunescu, asimismo que en esta Tesis Doctoral, se completaran aspectos originales en cuanto a los desplazamientos de las bandas, νNH_3^+ (simétrico y asimétrico) y NH_3^+ en los complejos del tipo $(\text{Me X}_n) \cdot \text{H}_n \cdot \text{ml}$, donde $\text{Me} = \text{Cu}^{2+}, \text{Pd}^{2+}, \text{Au}^{3+}, \text{Pt}^{4+}, \text{Fe}^{3+}$.

Petrov (1) y sus colaboradores hicieron un estudio detallado del enlace de hidrógeno en los complejos $(\text{Re O}_4) \cdot \text{H} \cdot \text{L}$ (L= derivado de anilina, piridina, quinoleína, y aminas alifáticas), mencionando de acuerdo con Kertes (2), que, las bandas de deformación N - H (δNH_3^+) presentan un aspecto muy poco indicado para la investigación del enlace intermolecular de hidrógeno - I.H.B.- ("desplazamiento insignificante en la dirección de bajas frecuencias"). Según Petrov las bandas stretching $\nu\text{N} - \text{H}$ (simétrica y asimétrica (3000 cm^{-1})) son las más indicadas para determinar cualitativamente, la fuerza del enlace de hidrógeno (1).

Según Petrov, un complejo del tipo $(\text{Re O}_4) \cdot \text{H} \cdot \text{L}$ (donde L= derivado de anilina) puede ser fácilmente identificado (por espectroscopia I.R.) debido a las siguientes características: (1)

1) Ocurre un desplazamiento de las bandas γ N - H (simétrica y asimétrica), vibraciones stretching en la dirección de las bajas frecuencias (la región = CH stretching). En el derivado puro de anilina las bandas γ N - H asimétrica y simétrica se encuentran alrededor de 3430 cm^{-1} y 3350 cm^{-1} ; En el complejo (Re O_4) H. L. aparece una banda intensa y larga alrededor de 3000 cm^{-1} , con un máximo gravitando alrededor de 3020 cm^{-1} . Si el derivado de anilina contiene grupos $-\text{CH}_3$ y $-\text{C}_2\text{H}_5$, debido a la presencia de las vibraciones stretching $-\text{CH}_2$ y $-\text{CH}_3$, esta banda (de las vibraciones NH implicadas en un enlace intermolecular de hidrógeno) está situada alrededor de 3000 cm^{-1} .

2) Las vibraciones γ C - N (entre el carbono del ciclo y el grupo amínico) se encuentran para la nilina pura alrededor de 1280 cm^{-1} . En el complejo (Re O_4) H. L, esta banda se encuentra a 1200 cm^{-1} y presenta una intensidad mucho más pequeña, en comparación con la anilina pura. Para los complejos con anilinas sustituidas por grupos $-\text{CH}_3$ y $-\text{C}_2\text{H}_5$ esta banda, también más débil, se encuentra en 1220 cm^{-1} .

Osipov y Semenov (14) y también Petrov (1), consideraron que la reducción en la frecuencia de las vibraciones stretching del enlace entre el nitrógeno y el átomo de carbono del ciclo, está en conexión con una debilidad ("weakening") que experimenta este enlace en el momento en el cual se

realiza un I. H. B. (enlace intermolecular de hidrógeno).

3) La ausencia de unos cambios notables en la posición y la intensidad de las bandas I.R. características para el anillo bencénico (1598, 1485, 1445 cm^{-1}) indica claramente que la formación de un enlace intermolecular de hidrógeno ejerce una pequeña acción sobre la distribución de la densidad electrónica en el ciclo bencénico perteneciente al derivado de anilina.

4) Los complejos presentan una banda, cuya máxima oscila alrededor de 1570 cm^{-1} y que es debida a las vibraciones de deformación del grupo NH_3^+ . (δNH_3^+).

En el trabajo de Craciunescu y Oancea previamente mencionado se hace una atribución más completa de las vibraciones de deformación del grupo NH_3^+ (NH_3 asimétrica y simétrica) según se detalla en la siguiente tabla: (41).

TABLA I

Espectros I.R. para los complejos $(\text{Cu Cl}_4) \text{H}_2 \cdot 2\text{L}$
según Craciunescu y Oancea. (cm^{-1})

Sustancia	ν_{NH_2} asim	ν_{NH_2} sim	δ_{NH_2}	$\nu_{\text{C-NH}_2}$	$\nu_{\text{NH}_3^+}$ asim	$\nu_{\text{NH}_3^+}$ asim	$\nu_{\text{NH}_3^+}$ sim
Anilina	3480	3395	1625	1280	---	---	---
$(\text{Cu Cl}_4) \text{H}_2 \cdot 2$ anilina	----	----	----	1240	3000	1560	1490
Cloroanilina (orto)	3472	3378	1620	1263	----	----	----
$(\text{Cu Cl}_4) \text{H}_2 \cdot 2$ (cloroanilina orto)	----	----	----	1204	2910	1563	1502
Cloroanilina (para)	3478	3386	----	1608	1290	----	----
$(\text{Cu Cl}_4) \text{H}_2 \cdot 2$ (cloroanilina meta)	----	----	----	1210	3050	1560	1493
Nitroanilina (para)	3487	3365	+620	1253	----	----	----
$(\text{Cu Cl}_4) \text{H}_2 \cdot 2$ (Nitroanilina (para)	----	----	----	xxx	3000	1575	1523
$(\text{Cu Cl}_4) \text{H}_2 \cdot 2$ (nitroanilina meta)	----	----	+	1205	3000	1570	1503 ^{xxx}

xxx - Banda aplastada debil.

Para los derivados de las aminas aromáticas secundarias (R_2 -NH) y terciarias (R_3 -N), Nakanishi indica las siguientes bandas como características para la formación de un enlace de hidrógeno en los correspondientes clorhidratos o bronhidratos (15).

Bandas Stretching NH_2^+ y NH^+ alrededor de la región $2250 - 2700\text{ cm}^{-1}$.

Bandas de deformación "bending" NH_2^+ : $1560 - 1640\text{ cm}^{-1}$ ("in place") $650 - 900\text{ cm}^{-1}$ ("out of place").

Bandas de deformación NH^+ , alrededor de $1490 - 1580\text{ cm}^{-1}$, y finalmente bandas de deformación NH_3^+ alrededor de 1500 cm^{-1} y $1575 - 1600\text{ cm}^{-1}$.

En cuanto a la identificación de un enlace de hidrógeno intermolecular, en los complejos derivados de piridina o quinoletina, fue Petrov quien estableció un criterio sólido y general. Según este autor, en los complejos $(Re\ O_4)\ H.L.$ con derivados de piridina ó quinoletina, hay que esperar la presencia de las siguientes bandas (1).

a) Primeramente, los complejos $(Re\ O_4)\ H.L.$ (La piridina o quinoletina) presentan unas importantes modificaciones de las bandas de adsorción I.R. que se asocian con las vibraciones del anillo aromático.

Las bandas de las vibraciones stretching del heterociclo piridínico están desplazadas en la dirección de altas frecuencias (desde 1583, 1572, 1482, 1441 cm^{-1} en la piridina hasta 1635, 1605, 1535, 1488 cm^{-1} para la sal).

Las vibraciones pulsátiles "pulsating vibrations" del ciclo piridínico (991 y 1031 cm^{-1} en la piridina pura) se encuentran alrededor de 1005 cm^{-1} y 1034 cm^{-1} en el complejo.

b) La banda de la vibración de deformación CH (1067 cm^{-1} en la piridina pura) se desplaza en la dirección de las bajas frecuencias (1060 cm^{-1} en el complejo).

Todos estos cambios están conectados con la presencia del átomo de nitrógeno en el heterociclo piridínico.

En la formación del enlace de hidrógeno: los electrones pares del nitrógeno están desplazados, atraídos por el átomo de hidrógeno y ocurre una reducción en la simetría del anillo que se refleja en un cambio en el espectro I.R. del anillo, en la sal.

La presencia simultánea de los anillos piridínicos y bencénico, en la quinoleína y en la acridina hace más difícil la interpretación de los cambios que ocurren en los espectros I.R. de los com-

plejos. El aspecto más importante que presentan los complejos $\text{Re O}_4 \text{H} \cdot \text{L}$ ($\text{L} = \text{quinoleína y anidina}$) según Petrov, es un incremento en la frecuencia de la vibración stretching $\text{C}=\text{N}$ (donde 1622 cm^{-1} en las aminas hasta 1640 cm^{-1} en las sales.)

c) Por otra parte, los complejos con piridina, con quinoleína y con la acridina presentan unas series de máximas alrededor de 2750, 2650 y 2800 cm^{-1} , respectivamente.

La posición de estas bandas asignadas para las vibraciones Stretching de un enlace NH^+ implicado en un relativamente fuerte I.H.B. (enlace intermolecular de hidrógeno), sugiere que el mayor desplazamiento de la carga electrónica del átomo de nitrógeno, ocurre por la quinoleína (Petrov) (1).

Por otra parte Nakanishi indica, para el ión de piridina (Py H^+) un desplazamiento de las bandas típicas para el heterociclo piridínico desde 605 y 405 cm^{-1} en piridina, hasta mayores frecuencias (py H^+) (15).

Según Nakanishi, aún si el espectro del anillo piridínico se reproduce, el ión piridínico presenta bandas en 1540 cm^{-1} , 1327, 1295, 1250 cm^{-1} que son debidas al nuevo enlace $\text{N}^+ - \text{H}$. (15).

Las vibraciones C - H "in plane" se centran alrededor de 1200 cm^{-1} ; las vibraciones C - H "out of plane" se encuentran alrededor de 749, 700, 690 cm^{-1} .

2) Parte experimental:

Los espectros I.R. de los complejos fueron registrados en pastillas de K Br, con la ayuda de un espectrofotómetro Perkin-Elmer 437 "gratting".

Los espectros de los ligandos sólidos fueron registrados, así mismo que de los clorhidratos de las varias aminas, en pastillas de K Br.

Se ha trabajado también con extensión de escala (x10) para identificar mejor la posición del máximo de la banda NH_3^+ simétrica, centrada alrededor de 2600 cm^{-1} .

Discusión de los resultados de espectroscopia I.R. de los complejos $(MeCl_4)H_2 \cdot 2L$ con varios ligandos (derivados de anilina, piridina y quinoleína).

a) INTRODUCCION

En las tablas siguientes se reproducen los espectros I.R. de los complejos $/MeCl_4/H_2 \cdot 2L$ (especialmente complejos del ión $[CuCl_4]^{2-}$ con varios ligandos).

Hemos intentado dilucidar el efecto que ejerce el catión complejo LH^+ (y especialmente la basicidad del átomo de nitrógeno donador del ligando L) sobre las bandas de absorción típicas del grupo $-NH_2$ o $=N-$.

Para la asignación de las regiones de absorción I.R. del grupo $-NH_2$ (derivado de anilina) empleamos los datos de Petrov (para complejos $/ReO_4/H \cdot L$. L. derivado de anilina, piridina y quinoleína) y Craciunescu.

Se puede fácilmente imaginar que la interacción electrostática primaria entre el catión LH^+ y el anión $[MeCl_4]^{2-}$ será más grande cuanto mayor sea la densidad π electrónica localizada sobre el

átomo donador de nitrógeno, y en consecuencia, el desplazamiento hacia menores frecuencias IR de las bandas del grupo $-^+\text{NH}_3^-$, $-\text{NH}_2^+$, $\text{C}=\text{NH}^+$.

En una serie de trabajos anteriores sobre complejos neutros ($\text{Cu Cl}_2 \cdot 2\text{L}$) donde L= derivado de anilina, Craciunescu y colaboradores observaron que hay una correlación: cuanto mayor es la carga π electrónica localizada sobre el grupo $-\text{NH}_2$, mayores desplazamientos en infrarrojos se encuentran para los respectivos complejos.

b) Espectros I.R. de los complejos $[\text{Cu Cl}_4] \cdot \text{H}_2 \cdot 2\text{L}$ (L= derivado de anilina).

Las bandas del grupo $-\text{NH}_3^+$, asignadas por Petrov y Craciunescu son las siguientes:

- γNH_3^+ asim = una banda ancha alrededor de 3000 cm^{-2}
- γNH_3^+ asim = una banda aguda entre $2600-2800 \text{ cm}^{-1}$
- δNH_3^+ sim = una banda alrededor de 1570 cm^{-1} .

vibraciones stretching del ciclo aromático 1600 cm^{-1} , 1450 cm^{-1} , 1500 cm^{-1} .

Las bandas stretching γNH_3^+ sim y la banda δNH_3^+ (de deformación) son las que más varían (en posición e intensidad) en función de los valores tomados por el ligando L (y por consiguiente en función de la

carga electrónica localizada sobre el grupo NH_2 , como consecuencia de las varias sustituciones en el anillo aromático). Según Kertes, la banda δNH_3^+ es menos sensible al enlace intermolecular de hidrógeno que la banda νNH_3^+ simétrica.

Sin embargo, según Petrov la banda α de deformación δNH_3^+ , es más sensible al enlace de hidrógeno (para el caso de los complejos $\text{Re O}_4 \text{ H.L.}$ en que $\text{L} =$ derivado de anilina).

En nuestro caso opinamos que se pueden examinar estas dos bandas ya que no hay una regla bien definida que explique el enlace de hidrógeno (en los complejos $[\text{CuCl}_4]/\text{H}_2 \cdot 2\text{L}$). A veces es la banda νNH_3^+ sim. la más sensible frente al enlace de hidrógeno, pero hay todavía casos, en los cuales es la banda δNH_3^+ , que cambia de posición e intensidad. En la mayoría de los casos nuestra opinión coincide con la de Kertes: el diagnóstico en torno a la fuerza de enlace de hidrógeno, se hizo observando los desplazamientos de la banda νNH_3^+ sim. hacia menores frecuencias. Mayores desplazamientos de estas frecuencias indican la existencia (en los complejos $[\text{CuCl}_4]/\text{H}_2 \cdot 2\text{L}$ donde $\text{L} =$ derivado de anilina) de un fuerte enlace intermolecular de hidrógeno.

Por ejemplo, en el caso del complejo $[\text{CuCl}_4]/\text{H}_2 \cdot 2$ (3 Fluoro-4-Amino Tolueno), el enlace de hi-

drógeno parece ser más leve, respecto al complejo $/\text{CuCl}_4/\text{H}_2$. 2 Para aminobenceno-trifluoruro. La banda νNH_3^+ sim. se encuentra en 2570 cm^{-1} (Para el complejo con 2 Fluoro-4 Amino Tolueno) y en 2555 cm^{-1} para el complejo con Para Amino-bencen-trifluoruro. Entonces, un mayor desplazamiento en la dirección de menores frecuencias I.R. indica siempre la existencia de un enlace de hidrógeno intermolecular más fuerte. En consecuencia, podemos decir que el enlace intermolecular de hidrógeno es más fuerte en el caso del complejo con la Para Aminobencentrifluoruro que en el del complejo con 3 Fluoro-4 Amino-Tolueno.

c) Correlaciones entre la fuerza del enlace de hidrógeno en los complejos $/\text{CuCl}_4/\text{H}_2$. 2L) y la carga Π electrónica localizada sobre el átomo donador de nitrógeno (L= derivado de nilina).

Hay que observar, sin embargo, que existen concordancias entre la carga electrónica (localizada sobre el átomo donador de nitrógeno, de la molécula de anilina) y la fuerza del enlace de hidrógeno existente en el complejo correspondiente.

Hemos visto que, según los datos de espectroscopia I.R. (desplazamiento de la banda νNH_3^+ hacia menores frecuencias I.R.) del enlace de hidrógeno es más fuerte en el complejo (del ión $[\text{CuCl}_4]^{2-}$) con la Para-Aminobencentrifluoruro que en el del 3-Fluo-

ro-4 Amino Tolueno. Ahora bien, hay una confirmación (y más, una relación) del punto de vista de los valores de la densidad π electrónica localizada sobre el átomo de nitrógeno donador. En la Para-Aminobencentrifluoruro, el grupo fuertemente electronegativo $-CF_3$, se encuentra en la posición "para" respecto al grupo donador $-NH_2$. Es la posición óptima, en la cual el grupo $-CF_3$ repele fuertemente los electrones π del ciclo en la dirección del grupo $-NH_2$, y, por consecuencia, la carga π electrónica del átomo donador de nitrógeno poseerá un valor alto.

En el caso del 3 Fluoro-4 Amino-tolueno, el grupo fuertemente electronegativo ($-F$) está en la posición "orto", mucho menos favorable para repeler los electrones π del ciclo bencénico hacia el grupo $-NH_2$. Por tanto, el incremento de la carga π electrónica (localizada sobre el átomo donador de nitrógeno del grupo $-NH_2$) será menor que en el caso de la Para-Aminobencentrifluoruro. El grupo sustituyente $-CH_3$ es muy poco electronegativo y su contribución a la incrementación de la carga π electrónica del grupo $-NH_2$ donador, poco significativa.

En consecuencia, en este caso se verifica una estricta relación entre el incremento de la carga electrónica sobre el átomo donador de nitrógeno del ligando (Como consecuencia de varias sustituciones en el ciclo aromático) y la fuerza del enla-

ce de hidrógeno existente en el complejo correspondiente $/\text{CuCl}_4/\text{H}_2 \cdot 2\text{L}$ (apreciada por el desplazamiento de la banda νNH_3^+ hacia menores frecuencias I.R.).

Un caso muy interesante es aquel en el cual el ciclo aromático contiene sustituyentes electropositivos ($-\text{NH}_2$). Por ejemplo, en la molécula de Meta-Fenilenediamina, el grupo $-\text{NH}_2$ (en la posición, Meta del grupo donador $-\text{NH}_2$), es un grupo electropositivo que también atrae los electrones del ciclo hacia él. Por lo tanto, la carga π electrónica del grupo $-\text{NH}_2$ donador será pequeña, respecto a otras anilinas sustituidas con grupos electronegativos ($-\text{CH}_3$, $-\text{F}$, $-\text{CF}_3$, Cl) que repelen los electrones π del ciclo.

El complejo $/\text{CuCl}_4/\text{H}_2 \cdot 2$ (Metafenilenediamina) presenta la banda νNH_3^+ simétrica en 2590 cm^{-1} , indicando la existencia de un débil enlace de hidrógeno.

En el complejo con la anilina la banda νNH_3^+ sim se encuentra en 2580 cm^{-1} .

En la "Orto-Fenilenediamina", el grupo NH_2 situado en la posición "Orto", respecto al grupo donador no atrae mucho (como en la Meta-Fenilenediamina), los electrones π del ciclo aromático.

Por tanto, se encuentra en el complejo del anión $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ con la orto-fenilenediamina, la banda NH_3^+ sim. centrada en 2580 cm^{-1} comprobando que el enlace de hidrógeno es menos fuerte en el complejo $[\text{CuCl}_4]\text{H}_2$. Orto-Fenilenediamina respecto al complejo $[\text{CuCl}_4]\text{H}_2$. Meta-Fenilenediamina. Por lo tanto, hay una buena concordancia entre los resultados de espectroscopia I.R. (estimación de la fuerza del enlace de hidrógeno en dichos complejos) y la estimación (mediante efecto de sustituyente) de la carga Π electrónica localizada sobre el átomo donador de nitrógeno (mayor en la Meta-Fenilenediamina respecto a la Orto-Fenilenediamina).

En comparación, el complejo con 2 Fluoro-5-Amino Tolueno, presenta una banda aguda alrededor de 2560 cm^{-1} . Por lo tanto, podremos considerar que el enlace de hidrógeno es más fuerte en el caso del complejo del anión $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ con este ligando, que en el caso del complejo similar con la Meta-Fenilenediamina. La presencia de dos grupos electronegativos ($-\text{F}$ y CH_3) contribuye muchísimo a aumentar la carga Π electrónica del grupo donador $-\text{NH}_2$. El enlace de hidrógeno menos fuerte existente en el complejo con Meta-Fenilenediamina es una consecuencia del valor muy bajo de la carga Π electrónica localizada sobre el grupo donador $-\text{NH}_2$ de esta molécula.

Un caso también muy interesante es el de los complejos $[\text{EuCl}_4]/\text{H}_2$. 2L donde L= 2 Fluoro 5 Amino

Tolueno y 3 Fluoro-4 Aminotolueno. Ya que en este caso el criterio de las correlaciones entre los valores de la carga π electrónica localizada sobre el grupo donador y la fuerza del enlace de hidrógeno en los complejos $[\text{CuCl}_4]\text{H}_2 \cdot 2\text{L}$. se verifica con precisión, una vez más.

Tanto el 3 Fluoro-4 Amino Tolueno como el otro ligando (2 Fluoro-5 Amino Tolueno) poseen los mismos grupos sustituyentes fuertemente electronegativos ($-\text{F}$, $-\text{CH}_3$). Pero en la 2 Fluoro-5-Amino Tolueno el grupo F se encuentra en la posición "para" respecto al grupo donador $-\text{NH}_2$ (en la posición óptima para repeler los electrones π del ciclo). El grupo $-\text{CH}_3$ (también electronegativo) se encuentra en la posición "meta" (que es bastante favorable para repeler los electrones π del ciclo aromático hacia el grupo donador $-\text{NH}_2$). La carga electrónica del grupo donador $-\text{NH}_2$ está muy aumentada, en consecuencia.

En la 3-Fluoro-4 Amino Tolueno, el grupo electronegativo ($-\text{F}$) se encuentra respecto al grupo donador $-\text{NH}_2$ en la posición "orto"; en esta posición él repele los electrones π del ciclo aromático hacia el grupo $-\text{NH}_2$, pero de manera mucho menos fuerte que si estuviera en la posición "para" (como en la 2-Fluoro 5 Amino Tolueno). En consecuencia la carga π electrónica sobre el átomo donador de nitrógeno será mayor en la 2 Fluoro-5 Amino-Tolueno que en el caso de ña 3 Fluoro-4 Amino Tolueno. La contribución del

grupo CH_3 situado en "para" respecto al grupo $-\text{NH}_2$ no es muy importante (este grupo, sustituyente del orden I presenta una pequeña electronegatividad). Las consideraciones expresadas anteriormente, en torno al aumento de densidad π electrónica (del grupo $-\text{NH}_2$) para el ligando 2 Fluoro-5 Amino Tolueno, respectó al 3 Fluoro-4 NH_2 Tolueno, encuentran una confirmación satisfactoria en las determinaciones de espectroscopia I.R., para los complejos con $[\text{CuCl}_4]^{2-}$. En efecto, el complejo $[\text{CuCl}_4/\text{H}_2 \cdot 2 \text{ (2 Fluoro-5 Amino Tolueno)}]$, presenta la banda νNH_3^+ sim. alrededor de 2560 cm^{-1} , muy aguda. El complejo $[\text{CuCl}_4/\text{H}_2 \cdot 2 \text{ (3 Fluoro-4 Amino Tolueno)}]$ presenta esta misma banda νNH_3^+ en 2570 cm^{-1} . Por lo tanto, diremos que el enlace de hidrógeno intermolecular es más fuerte en el complejo con 2 Fluoro-5 Amino Tolueno que en el complejo con 3 Fluoro-4 Amino Tolueno. Hay por lo tanto, una perfecta concordancia entre la apreciación de la carga electrónica localizada sobre el grupo donador $-\text{NH}_2$ (mediante consideraciones de los efectos inductivos de los grupos sustituyentes) y los desplazamientos de las bandas νNH_3^+ simétrico hacia menores frecuencias (en el espectro I.R. de los complejos con el anión CuCl_4^{2-}).

Espectros I.R. de los complejos $[\text{CuCl}_4/\text{H}_2 \cdot \text{L}]$

(L= derivado de bencidina).

d) En el caso de los complejos del anión CuCl_4^{2-} con varios derivados de bencidina, también encontramos correlaciones válidas entre la existencia de fuertes enlaces de hidrógeno y, por otra parte, la existencia de unas altas densidades π electrónicas localizadas sobre el grupo donador $-\text{NH}_2$.

A diferencia de los derivados de anilina, tanto los derivados de bencidina como la bencidina misma, contienen dos anillos bencénicos, separados por un enlace (generalmente $\text{C}-\text{C}$).

En el caso de la orto-Tolidina (Orto Dimetil Bencidina), la presencia de los dos grupos $-\text{CH}_3$ (en la posición "orto" respecto a los grupos donadores $-\text{NH}_2$), produce un incremento en la carga π electrónica de los dos átomos donadores de nitrógeno. Se sabe muy bien, que aunque los grupos CH_3 son grupos de electronegatividad débil (en la posición orto) su presencia debe aumentar (aunque no tan intensamente) la carga π electrónica de los grupos donadores $-\text{NH}_2$ (ya que repelen los electrones del ciclo aromático hacia $-\text{NH}_2$). La carga π electrónica de los dos grupos donadores $-\text{NH}_2$ debe ser aumentada, respecto a la bencidina no sustituida y así es, ya que el complejo $[\text{CuCl}_4/\text{H}_2 \cdot 2 \text{ Bencidina}]$ presenta esta banda en

2560 cm^{-1} . El enlace de hidrógeno intermolecular será entonces teóricamente más fuerte en el complejo con la orto-Tolidina, que en la de la bencidina (la carga electrónica sobre el grupo donador $-\text{NH}_2$ siendo menor en la bencidina); el desplazamiento de la banda νNH_3^+ hacia menores frecuencias para el complejo $[\text{CuCl}_4/\text{H}_2 \cdot 2 \text{ orto-Tolidina}]$ es 2560 cm^{-1} exactamente como en el caso del complejo con la bencidina (2560 cm^{-1}). Por lo tanto, en el caso de los derivados mencionados de bencidina, no ocurre una correlación estricta entre los valores de la carga π electrónica localizada sobre el átomo donador de nitrógeno, y, la fuerza del I.H.B. Presenta bastante interés y los ligandos son muy similares. Bis $[(3\text{CH}_3 - 4\text{NH}_2 \text{ dicitcloexil})_2 \text{ metano}]$ y Bis $[(3\text{CH}_3 - 4\text{NH}_2 \text{ Fenilmetano})_2]$. Son ligandos absolutamente similares, en los cuales los ciclos aromáticos están separados por un grupo $-\text{CH}_2-$. Pero, en el primero estos ciclos no son aromáticos, en el segundo, sí.

Para el segundo ligando se espera que los dos grupos $-\text{CH}_3$ incrementaran la carga π electrónica de los grupos $-\text{NH}_2$ donadores (de localizarle los electrones π del ciclo y empujándolo hacia los grupos donadores NH_2).

En el primer ligando, tal mecanismo no puede existir, ya que los ciclos bencénicos están saturados. Se espera, por tanto, la existencia de un enlace de hidrógeno más fuerte para el complejo $[\text{Cu Cl}_4/$

H_2 [Bis (3CH₃-4NH₂ fenil)metano] que para el complejo /CuCl₄/ H₂ [Bis (3 CH₃-4NH₂ dicitcloexil)metano].

En efecto, el primer complejo presenta la banda νNH_3^+ en 2580 cm⁻¹ en tanto que el segundo complejo, presenta la misma banda en 2562 cm⁻¹. Tal observación indica una discrepancia entre la fuerza probable del enlace de hidrógeno (estimada según la posición de la banda νNH_3^+ sim. y las observaciones previas en cuanto a los valores de la carga π electrónica localizada sobre el grupo donador NH₂. Pueden actuar también unas series de factores estereoquímicos que producirán tal anomalía.

Espectros I.R. de los complejos (CuCl₄)H₂. 2L
(L= derivado de piridina).

En el caso de los complejos CuCl₄ H₂. 2L que contienen derivados de piridina hemos utilizado los campos de frecuencia dados por Petrov, para los complejos /ReO₄/H.L. (L= derivado de piridina).

Según Petrov, una buena evidencia para la formación del enlace de hidrógeno = N - ⁺H — /MeCl₄/⁴⁻ es el desplazamiento de la banda $\nu C=N$ y $\nu N-H$.

En cuanto a las frecuencias de pulsación del anillo piridínico, se encuentran alrededor de 1000 cm⁻¹ y 1035 cm⁻¹; las frecuencias de deformación

-CH se encuentran alrededor de 1170 cm^{-1} .

También Petrov afirma que las vibraciones stretching del heterociclo piridínico, en este tipo de complejos, oscilan entre 1630 cm^{-1} , 1520 cm^{-1} , y 1470 cm^{-1} en tanto que las vibraciones $\nu_{\text{N-H}}$ cubren una región desde $2580\text{--}3050\text{ cm}^{-1}$; las vibraciones del enlace C-H se encuentran alrededor de 3280 cm^{-1} .

Según este mismo autor, por una serie de complejos del $/\text{Re O}_4/^-$ con derivados de piridina, se puede considerar que el enlace intermolecular de hidrógeno será más fuerte cuando el desplazamiento de la banda "stretching" $\nu_{\text{C=N}}$ hacia mayores frecuencias, sea mayor.

Nosotros conseguimos comprobar que, la observación de Petrov (en cuanto a la estimación de la fuerza del enlace de hidrógeno intermolecular en complejos con derivados de piridina) se aplica muy bien en el caso de los complejos preparados por vez primera por nosotros $/\text{CuCl}_4/\text{H}_2\cdot 2\text{L}$ (L= derivado de piridina). La correlación entre la existencia de un fuerte enlace de hidrógeno (desplazamiento hacia mayores frecuencias de la banda $\nu_{\text{C=N}}$) y la presencia de una alta densidad electrónica (localizada sobre el átomo de nitrógeno) es muy buena. En la 2,4,6 metilpiridina, la carga π electrónica localizada sobre el átomo, de nitrógeno piridínico es más alta

que la piridina. La presencia de tres grupos ($-\text{CH}_3$) electronegativos, conduce a un aumento de la carga π electrónica localizada sobre el nitrógeno piridínico. Este ligando, debe ejercer, por tanto, una fuerte interacción con el ión $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ y por consecuencia el enlace intermolecular de hidrógeno debe ser mucho más fuerte que en el caso de la piridina. En efecto, el complejo $[\text{CuCl}_4]/\text{H}_2\text{O} \cdot 2$ (2,4,6, metilpiridina) presenta la banda $\nu \text{ C}\equiv\text{N}$ centrada alrededor de 1655 cm^{-1} . Presenta además, como todos estos complejos, fuertes cambios de la intensidad y posición de las bandas de vibración stretching del heterociclo piridínico. (v. gráficas).

El complejo con la piridina, $[\text{CuCl}_4]/\text{H}_2\text{O} \cdot 2$ piridina, presenta la banda $\nu \text{ C}\equiv\text{N}$ en 1632 cm^{-1} . Por tanto, se ve claramente que el enlace intermolecular de hidrógeno es más fuerte para el complejo de $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ con 2,4,6 metilpiridina que para el correspondiente complejo con piridina; resultados que concuerdan perfectamente con la existencia de una alta densidad de carga electrónica sobre el átomo de nitrógeno (en la 2,4,6 metilpiridina) respecto a la piridina no sustituida.

En el caso del complejo con 2,4 lutidina, cuando la carga π electrónica sobre el átomo de nitrógeno está muy aumentada en consecuencia de las posiciones ocupadas en el ciclo piridínico por dos grupos $-\text{CH}_3$, la banda $\nu \text{ C}\equiv\text{N}$, se encuentra en 1660 cm^{-1} indicando la existencia de un enlace de hidró-

geno más fuerte que en el caso del complejo con las piridinas no sustituidas. Sin embargo, ocurren algunas discrepancias, ya que, para los ligandos en que la carga π electrónica parece mayor (según consideraciones del efecto inductivo de sustituyente) y los datos de espectroscopia I.R. indican, sin embargo, la existencia de un enlace de hidrógeno más débil (desplazamientos pequeños de la banda $\nu_{C=N}$ hacia mayores frecuencias) como veremos en el párrafo siguiente.

Espectros I.R. de los complejos $/CuCl_4/H_2 \cdot 2L$
(L = derivado de quinoleína).

En la 5,7 Dibromoxiquinoleína los dos grupos sustituyentes ($-Br$) situados en las posiciones 5,7 del anillo aromático ejercen una acción repelente (frente a los electrones π del ciclo bencénico). La carga π electrónica localizada sobre el átomo donador de nitrógeno estará incrementada respecto al caso de la quinoleína no sustituida. Además, también el grupo electronegativo ($-CH$) repele los electrones π del ciclo aromático hacia el átomo de nitrógeno piridínico.

El complejo $/CuCl_4/H_2 \cdot 2$ (5,7 dibromo-oxiquinoleína) presenta la banda $\nu_{C=N}$, centrada en 1618 cm^{-1} , en tanto que el complejo similar con la quinoleína no sustituida presenta esta misma banda desplazada hacia mayores frecuencias I.R. (1640 cm^{-1}).

es decir, presenta una evidencia para la existencia de un I.H.B. (enlace intermolecular de hidrógeno) más fuerte respecto al complejo que contiene la 5,7 Dibromo-oxiquinoleína. Esta discrepancia (ya que la carga electrónica del átomo de nitrógeno es mayor en el caso de la 5,7 dibromo-oxiquinoleína), se puede explicar tomando en cuenta que el grupo $-OH$ (situado en la posición 8 en la 5,7 dibromo-oxiquinoleína) se opone a la realización de un enlace de hidrógeno vía el átomo de nitrógeno (impedimento estereoquímico).

En el caso del complejo $[CuCl_4]H_2 \cdot 2$ (2,3 Diclorooxiquinoleína) también se observan algunas discrepancias entre el valor de la carga π electrónica localizada sobre el átomo de nitrógeno piridínico y en la estimación de la fuerza del enlace de hidrógeno (desplazamientos mayores de la banda $\nu C=N$ hacia mayores frecuencias indican la existencia de enlaces de hidrógeno).

El complejo de la 2,5 Diclorooxiquinoleína presentan la banda "stretching" $\nu C=N$ en 1628 cm^{-1} a una menor frecuencia que el complejo con la quinoleína ($\nu C=N$ en 1640 cm^{-1}). Según estos datos se puede creer que el enlace intermolecular de hidrógeno es más fuerte en el complejo con la quinoleína ($\nu C=N$ en 1640 cm^{-1}) respecto al complejo con la 2,5 diclorooxiquinoleína.

Ahora bien, esta observación está en discor-
dancia con el valor estimado de la carga π electró-
nica localizada sobre el átomo donador de nitrógeno
(esta carga siendo mayor en la 2,5 diclorooxiquino-
leína respecto a la quinoleína, ya que los grupos
electronegativos -OH situados en las posiciones 2,5
y el grupo CH situado en la posición 8, repelen
fuertemente los electrones π del ciclo aromático
hacia el átomo de nitrógeno donador). Tal discrepan-
 cia se explica como debida a un impedimento estereo-
 químico: el grupo -OH situado en la posición 8 se
 opone a la realización del enlace de hidrógeno vía
 el átomo de nitrógeno piridínico situado en la po-
 sición 1. Sin embargo, si se comparan las posicio-
 nes de las bandas "stretching" $\nu_{C=N}$ (fuertemente
 desplazadas hacia mayores frecuencias después de la
 realización del enlace de hidrógeno intermolecular),
 para la 2,5 diclorooxiquinoleína y para la 5,7 Di-
 bromooxiquinoleína se observan (para los complejos
 de dichos ligandos con el anión $[CuCl_4]^{2-}$) una buena
 concordancia con los valores de la carga electró-
 nica del átomo de nitrógeno. El grupo electronega-
 tivo -Br repele menos (debido a su baja electrone-
 gatividad respecto al grupo -Cl), los electrones π
 del ciclo aromático hacia el átomo donador de ni-
 trógeno en la 5,7 Dibromooxiquinoleína respecto al
 grupo Cl situado en la posición 2,5 de la Dicloro-
 oxiquinoleína. Por lo tanto, la carga π electróni-
 ca localizada sobre el átomo de hidrógeno donador
 es mayor en la 2,5 diclorooxiquinoleína, frente a
 la 5,7 Dibromooxiquinoleína.

Ocorre por lo tanto, una buena concordancia entre la apreciación de la carga π electrónica del átomo donador de nitrógeno y la estimación de la fuerza del enlace de hidrógeno en los mencionados complejos mediante datos de espectroscopia I.R. (la banda $\nu_{C=N}$ se encuentra en 1628 cm^{-1} en el complejo con la 2,5 Diclороoxiquinoleína y solamente en 1618 cm^{-1} en el complejo con la 5,7 Dibromooxiquinoleína y solamente en 1618 cm^{-1} en el complejo con la 5,7 Dibromooxiquinoleína. Entonces, podemos considerar con bastante seguridad que la fuerza del enlace intermolecular de hidrógeno es mayor en el complejo $\text{CuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 2(2,5\text{ diclorooxiquinoleína})$ que en el complejo $(\text{CuCl}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 2(5,7\text{ dibromooxiquinoleína})$. También es muy interesante el caso del complejo $[\text{CuCl}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 2(5,7\text{ diclorooxiquinoleína})$. En la 5,7 Diclороoxiquinoleína la carga π electrónica localizada sobre el átomo donador de nitrógeno debe ser mayor que en la 2,5 Diclороoxiquinoleína (como consecuencia del efecto de conjugación con los electrones del ciclo). El complejo $[\text{CuCl}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 2(5,7\text{ diclorooxiquinoleína})$ presenta la banda $\nu_{C=N}$ en 1628 cm^{-1} exactamente como en el caso del complejo análogo con la 2,5 Diclороoxiquinoleína, indicando la existencia de un enlace de hidrógeno de igual intensidad para estos complejos. Las diferencias entre las cargas electrónicas del nitrógeno piridínico (para los ligandos antes mencionados) son muy pequeñas (difieren solamente las posiciones 2 y 7 ocupadas por el grupo sustituyente $-\text{Cl}$), es bastante normal imaginar que los enlaces de hidrógeno en los

complejos de estos ligandos con el anión $[\text{CuCl}_4]^{2-}$, poseerán aproximadamente la misma fuerza.

Espectros I.R. de los complejos $[\text{CuCl}_4]/\text{H}_2$. 2L
(L= aminometilpiridinas).

Existen muy buenas concordancias entre los valores de la carga π electrónica (localizada sobre el átomo de nitrógeno piridínico donador en la clase de las aminometilpiridinas) y por otra parte, los resultados de espectroscopia I.R. para los complejos $[\text{CuCl}_4]\text{H}_2$ 2 (aminometilpiridinas)- apreciación de la fuerza del enlace de hidrógeno según los desplazamientos de la banda $\nu_{\text{C=N}}$ hacia mayores frecuencias I.R.

Hemos estudiado los espectros I.R. de los siguientes complejos, del anión $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ con la:

- 2 amino 4 metilpiridina
- 2 amino 6 metilpiridina
- 2 amino 5 metilpiridina
- 2 amino 3 metilpiridina

En todos estos ligandos el grupo amínico (NH_2 situado en la posición 2) atrae los electrones π del ciclo disminuyendo de esta manera la carga π electrónica localizada sobre el átomo de nitrógeno piridínico implicado en la formación del enlace

intermolecular de hidrógeno en los complejos $[MCl_4]$
 H_2 . 2L (L= aminometilpiridina). El grupo electro-
negativo CH_3 situado en varias posiciones repele
los electrones π del ciclo hacia el átomo donador
de nitrógeno piridínico, aumentando la carga π elec-
trónica.

En dichos ligandos, es el grupo CH_3 que, cam-
biando de posición induce variaciones en la carga
electrónica localizada sobre el átomo de nitró-
geno piridínico.

La estimación de la carga π electrónica loca-
lizada sobre el átomo de nitrógeno piridínico in-
dica que dicha carga disminuye en la siguiente se-
cuencia:

2 Amino- 4 Metil-Piridina > 2 Amino-6 Metil-
Piridina > 2 Amino- 5 Metil-Piridina > 2 Amino- 3
Metil-Piridina.

Las bandas $\nu_{C=N}$ "stretching" se desplazan en
los respectivos complejos con el anión $[CuCl_4]^{2-}$ ha-
cia mayores frecuencias, presentando un buen acuer-
do con los valores de la carga π electrónica loca-
lizada sobre el átomo de nitrógeno piridínico dona-
dor.

Las posiciones de esta banda son 1670 cm^{-1}
(para el complejo $/CuCl_4/H_2$. 2 (amino 4 metilpiri-

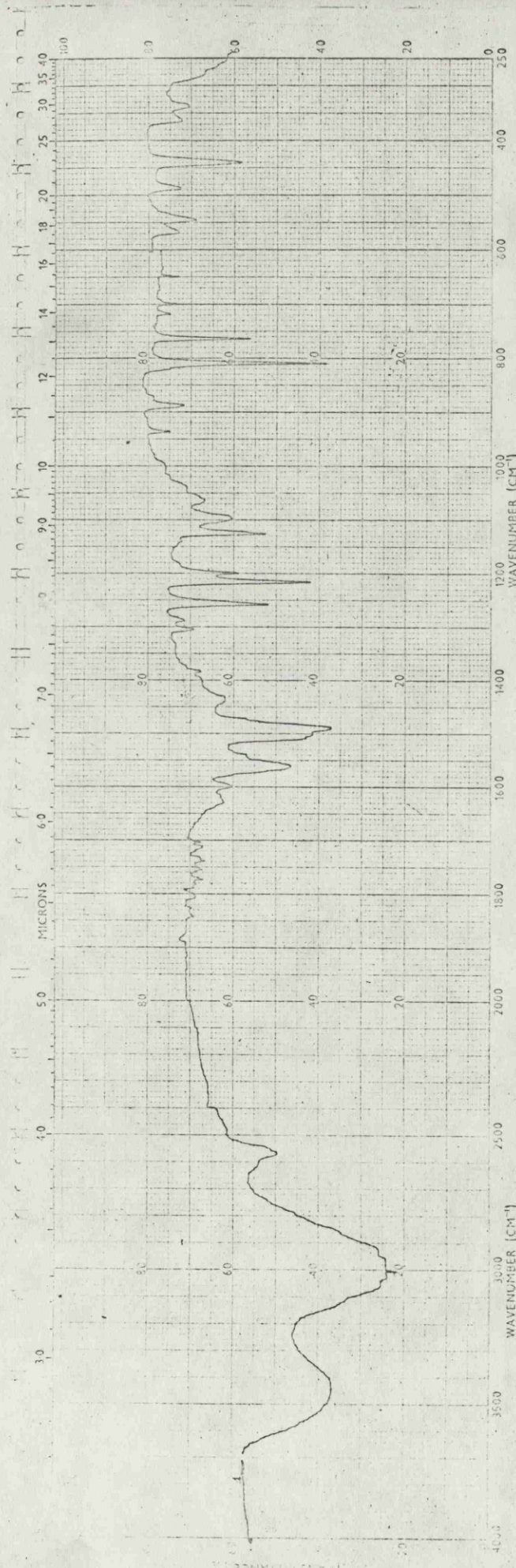
dina), 1655 cm^{-1} (para el complejo $\text{CuCl}_4/\text{H}_2\cdot 2$ (amino 6 metilpiridina), 1649 cm^{-1} (para el complejo $\text{CuCl}_4/\text{H}_2\cdot 2$ (2 amino 5 metilpiridina) y 1652 cm^{-1} (para el complejo $\text{CuCl}_4/\text{H}_2\cdot 2$ (2 amino 3 metilpiridina). Estos datos indican (con la excepción del caso del complejo $\text{CuCl}_4/\text{H}_2\cdot 2$ (2 amino 3 metilpiridina) que, el enlace intermolecular de hidrógeno es menos fuerte en la secuencia de las aminometilpiridinas (arriba mencionadas) en la cual la carga electrónica del átomo de nitrógeno piridínico, disminuye. Sólo hay una discrepancia que no podemos explicar en el caso del complejo $\text{CuCl}_4/\text{H}_2\cdot 2$ (2 Amino 3 Metilpiridina). En este caso del complejo, la carga π electrónica localizada sobre el átomo de nitrógeno piridínico donador debe ser (según consideraciones del efecto inductivo ejercido por el grupo $-\text{CH}_3$ situado en la posición 3, bajísima); por lo tanto, este complejo debe poseer un enlace de hidrógeno intermolecular menos fuerte (respecto a sus análogos).

Sin embargo, la posición de la banda "stretching" $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$ (1652 cm^{-1}) en este complejo, indica un enlace de hidrógeno de una fuerza comparable con la existente en el complejo con la 2 amino 5 Metil-Piridina. Es el único caso (para los complejos con las aminometilpiridinas) en el cual ocurre tal discrepancia.

Espectros I.R. de los complejos $/\text{MeCl}_4/\text{H}_2\cdot 2\text{L}$
(Me= Fe^{3+} , Au^{3+} , Pd^{2+} , L= base orgánica nitro-
genada).

En las tablas que siguen, se pueden examinar los espectros I.R. de los complejos del $/\text{PdCl}_4/^{2-}$, AuCl_4^- , $/\text{FeCl}_4^-$ con los varios derivados de anilina, piridina y quinoleína. Por regla general, se respetan las mismas regularidades (encontradas para los complejos del anión $[\text{CuCl}_4]^{2-}$), así que no consideramos necesario insistir una vez más sobre este aspecto. Además, el efecto del anión $[\text{MeCl}_4]^{2-}$ sobre las bandas de absorción I.R. de los ligandos (en correlación con la carga π electrónica localizada sobre el átomo donador de nitrógeno y con la fuerza del enlace intermolecular de hidrógeno) se ha discutido en el capítulo III de esta tesis.

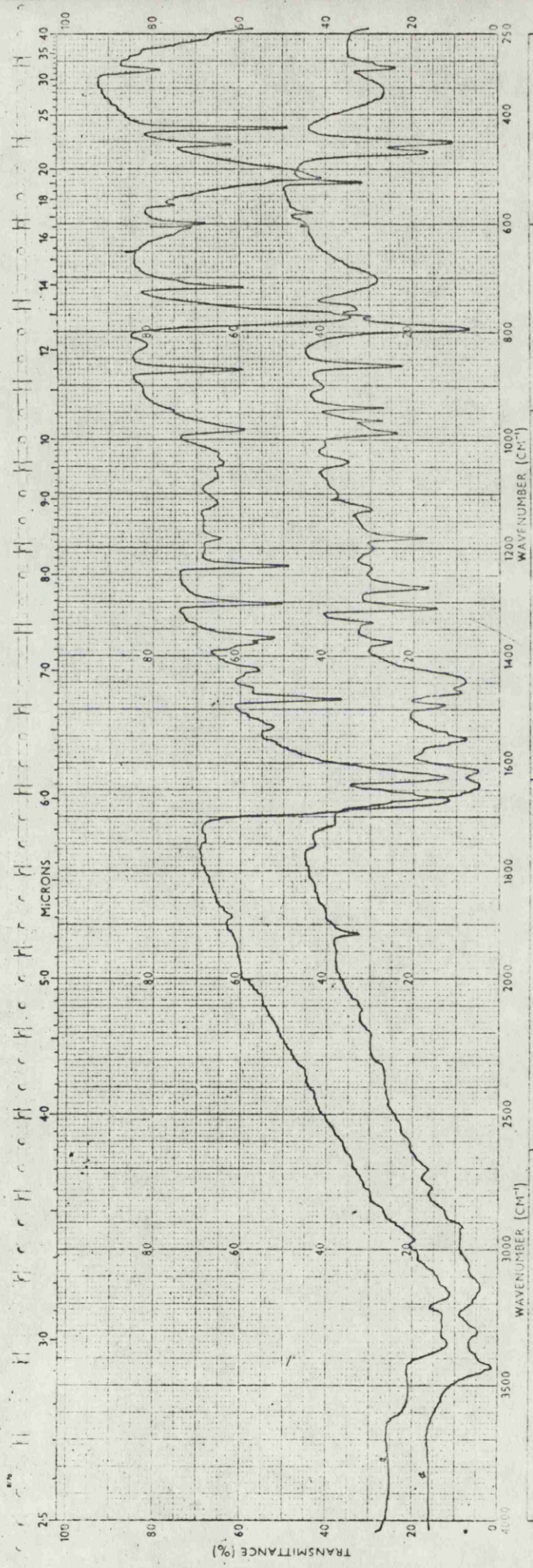
159



SAMPLE NO. <u>159</u> DATE <u>11-1-64</u> OPERATOR <u>W. J. ...</u>		SCAN SPEED <u>1000</u> SLIT <u>1/8</u> OPERATOR <u>W. J. ...</u>	
SOLVENT <u>CHLOROFORM</u> CONCENTRATION <u>1.0</u> CELL <u>1/4</u> REFERENCE <u>CHLOROFORM</u>		FILTER <u>LM-10</u> PART NO. <u>457-5001</u> REF. NO. <u>...</u>	
REMARKS <u>...</u>			

GRÁFICO Nº 1

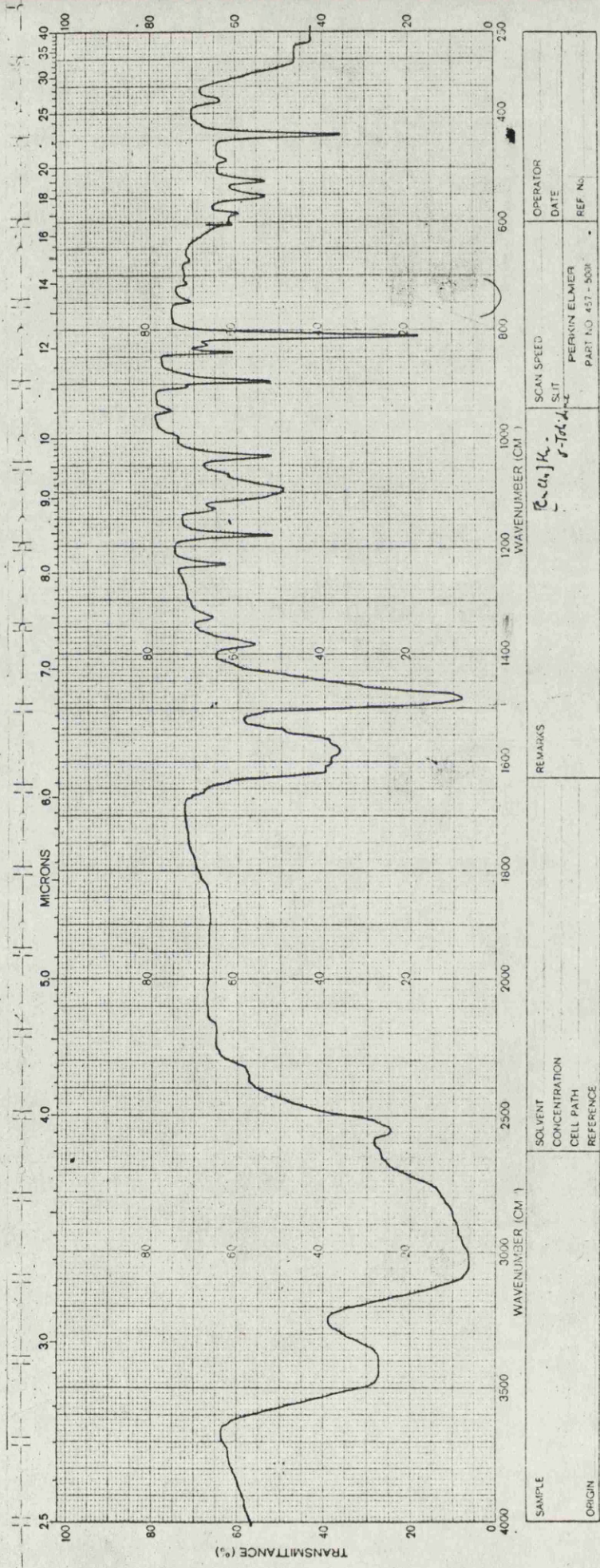
160



SAMPLE	1) 2-Amino-4-cis-Py		REMARKS	SCAN SPEED	OPERATOR
	2) [C ₆ H ₄] ₂ (2-Amino-4-cis-Py) ₂				
ORIGIN	SOLVENT	CONCENTRATION	PART No. 457-5001	SLIT	DATE
	CELL PATH	REFERENCE			

GRAPHIC No 2

161



SAMPLE	SOLVENT	CONCENTRATION	CELL PATH	REFERENCE	REMARKS	SCAN SPEED	SLIT	OPERATOR
								DATE
ORIGIN								REF. NO.

GRAFICO Nº 3

162

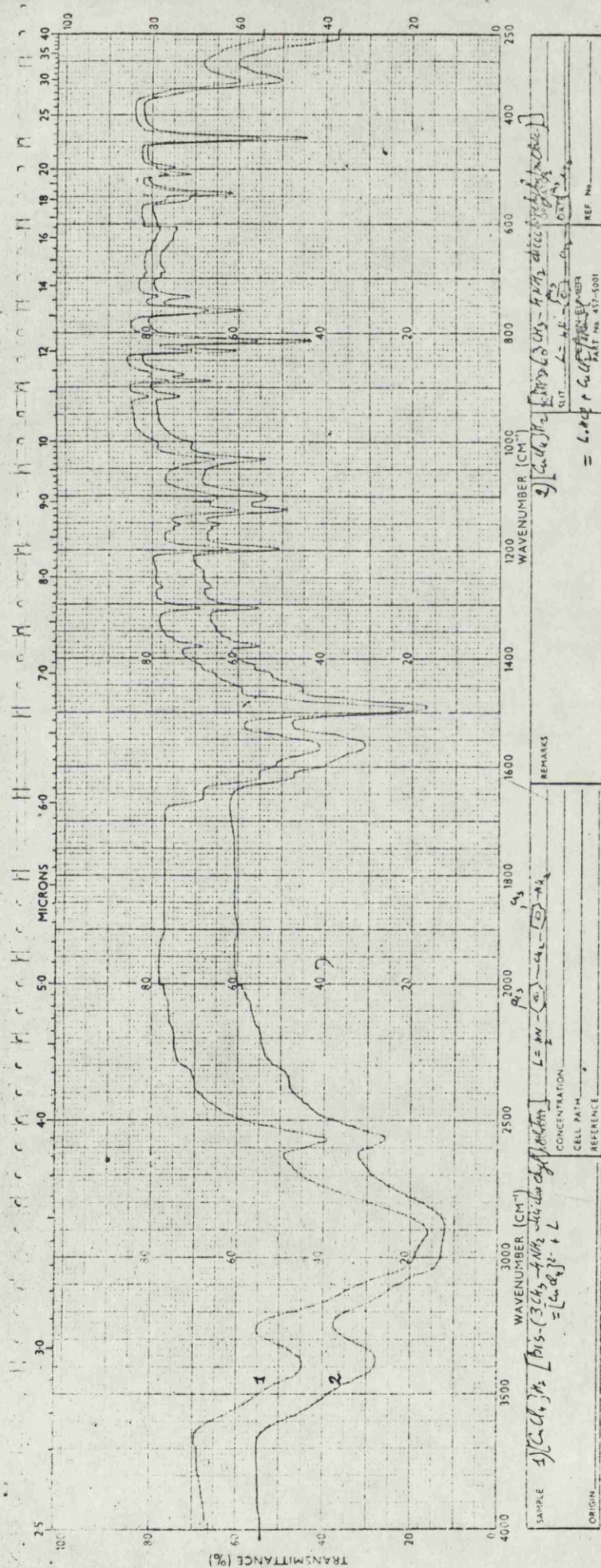


GRAFICO Nº4

163

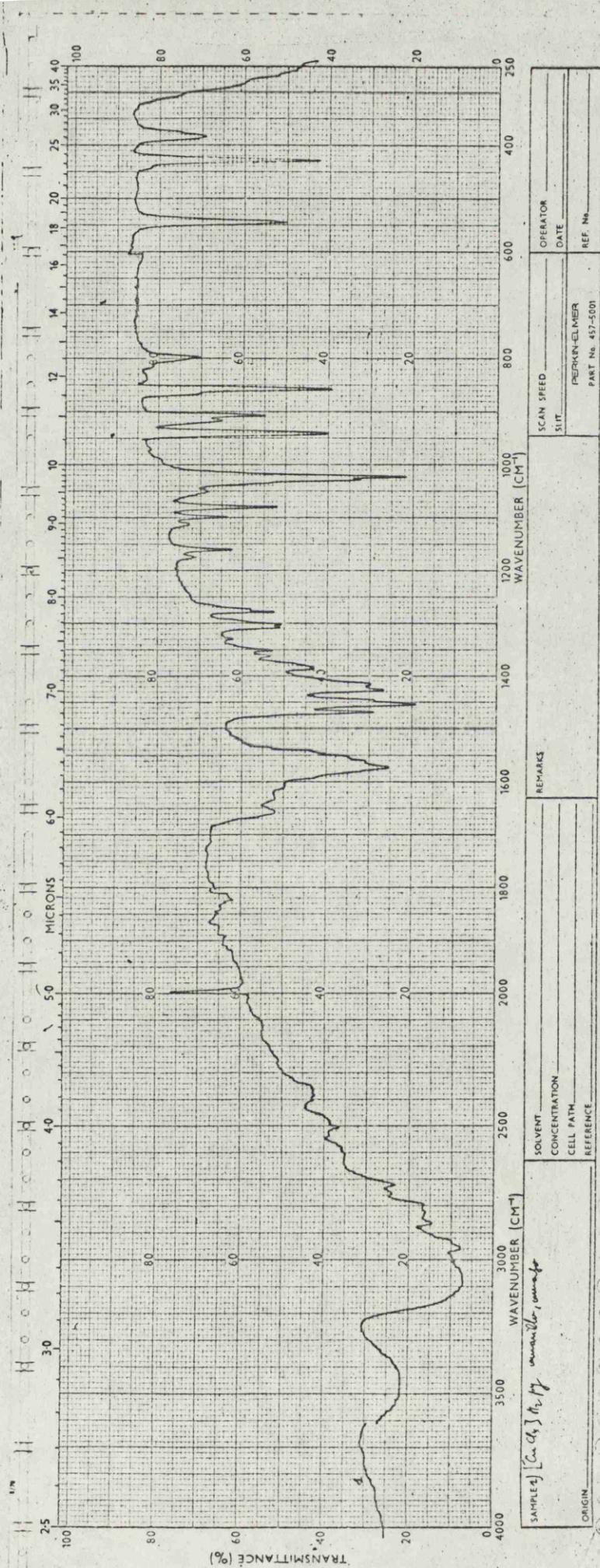


GRAFICO Nº 5

The figure is an infrared (IR) spectrum plot. The vertical axis (y-axis) is labeled 'TRANSMITTANCE (%)' and ranges from 0 to 100. The horizontal axis (x-axis) has two scales: 'WAVENUMBER (CM⁻¹)' ranging from 4000 to 250, and 'MICRONS' ranging from 2.5 to 40. The spectrum shows several characteristic absorption bands, with handwritten annotations identifying specific peaks:

- 'SAMPLE 4) [CuCl₂] 10.2 g/100 ml = 10.2%' is written at the top left.
- 'REMARKS - shaking cycle' is written in the upper right quadrant.
- '↑ ν-H₂O' points to a peak around 3400 cm⁻¹.
- '↑ ν-C=N' points to a peak around 2200 cm⁻¹.

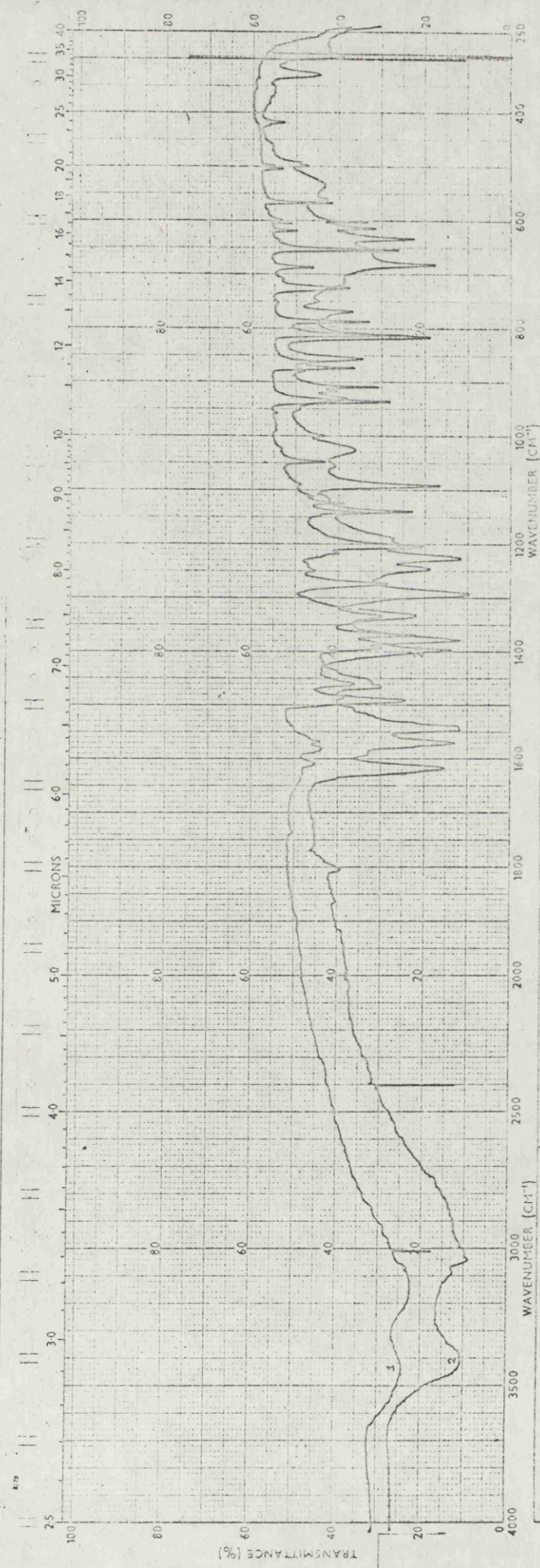
GRAFICO No 6

GRAFICO No 7

GRAFICO No 8

GRAFICO Nº 9

169



SAMPLE	SOLVENT	SCAN SPEED	OPERATOR
	CONCENTRATION	SLIT	DATE
ORIGIN	CELL PATH	FURNACE/TEMP	
	REFERENCE	REF. NO.	

GRAPHIC NO 10

170

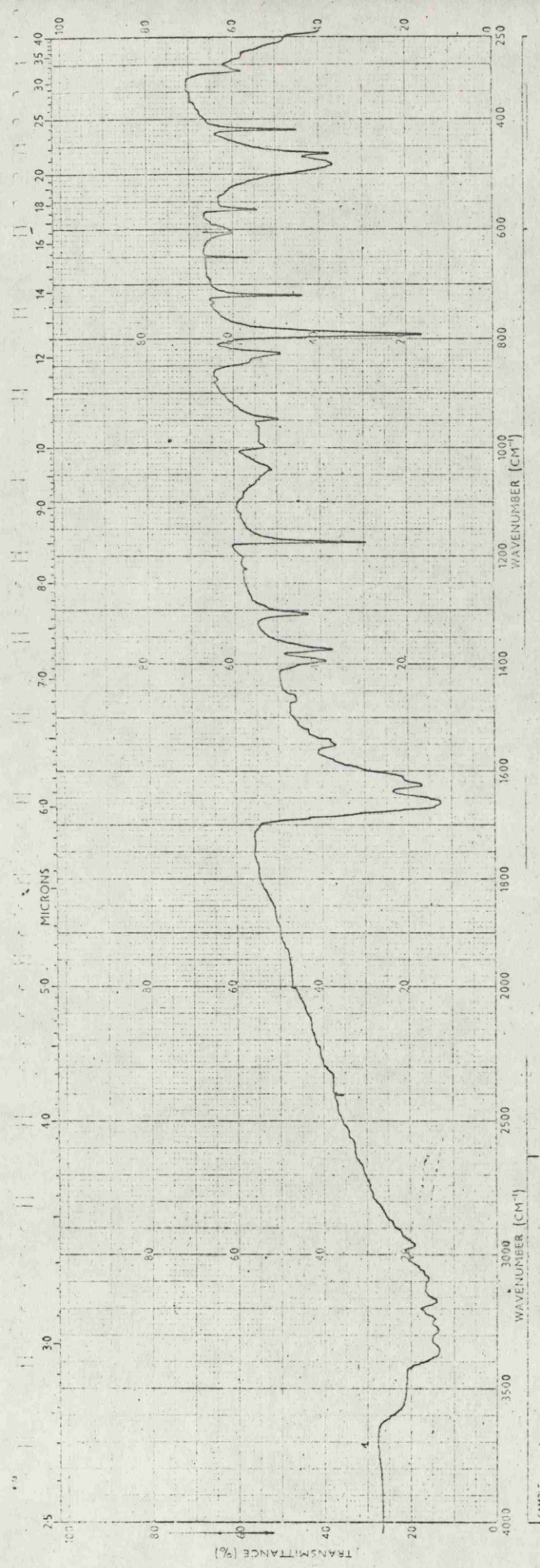
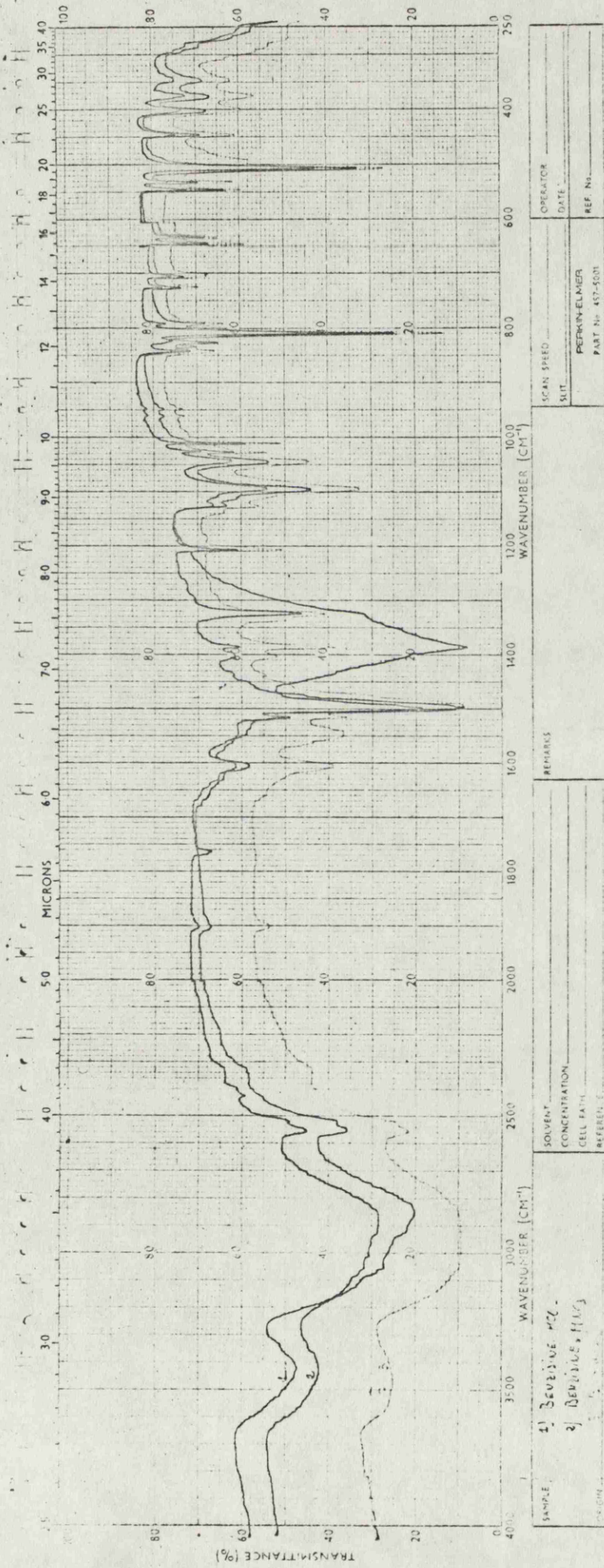


GRAFICO Nº 11

[CCL₄] 11, 2 (2, 1, 4, 6, 7, 8, 9)

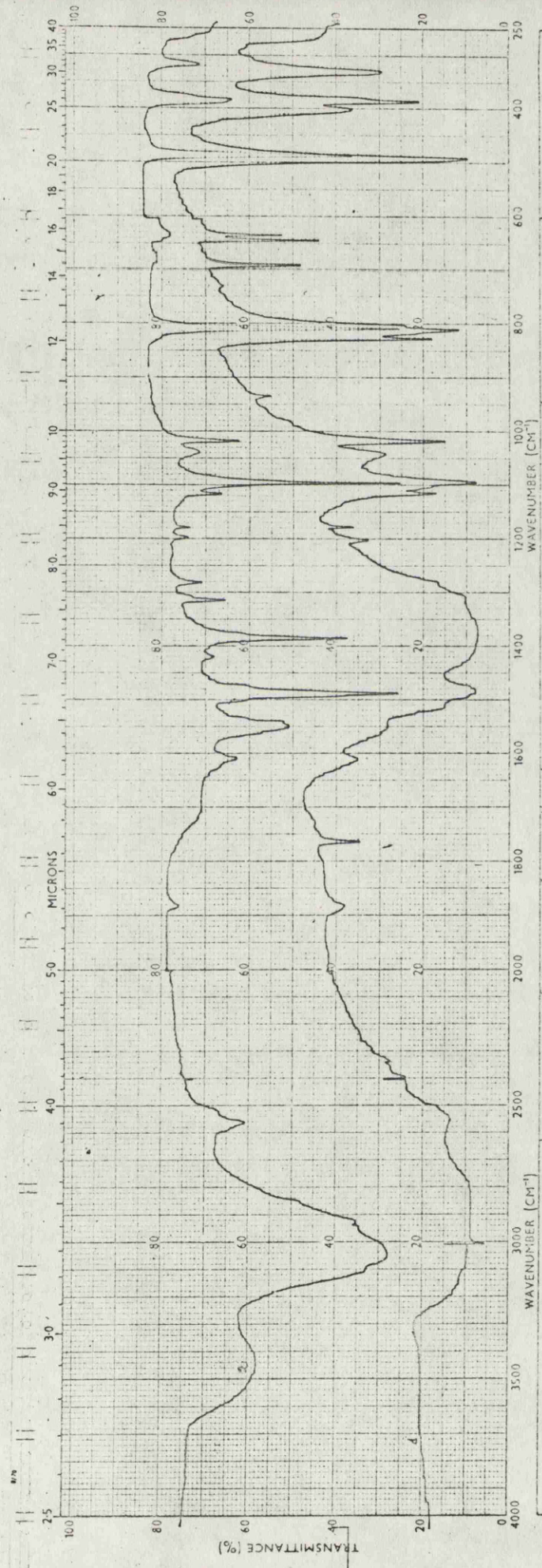
171



SAMPLE	1) SEVERINE HCl		SOLVENT		REMARKS		OPERATOR	
	2) SEVERINE HCl		CONCENTRATION				DATE	
			CELL PATH				PERKIN-ELMER	
			REFERENCE				PART No. 457-5001	
							REF. No.	

GRAPHICO Nº 12

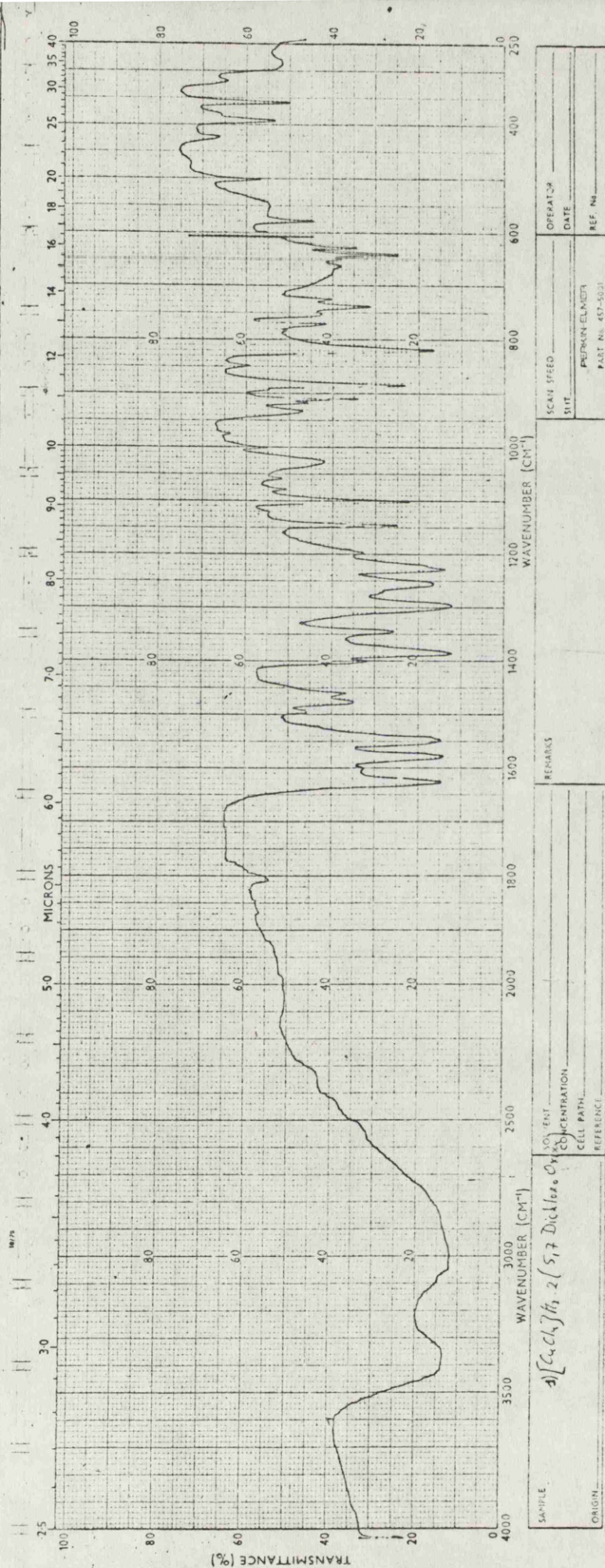
172



SAMPLE	4-P	SOLVENT	2) $[\text{C}_6\text{H}_5]_2\text{S}$	SCAN SPEED	OPERATOR
	4-R		CONCENTRATION		DATE
ORIGINAL		CELL PATH	2) 2×10^{-2} cm	PERMAN-ELMER	REF. NO.
			REFERENCE		PART NO. 457-500

GRANTCO No 13

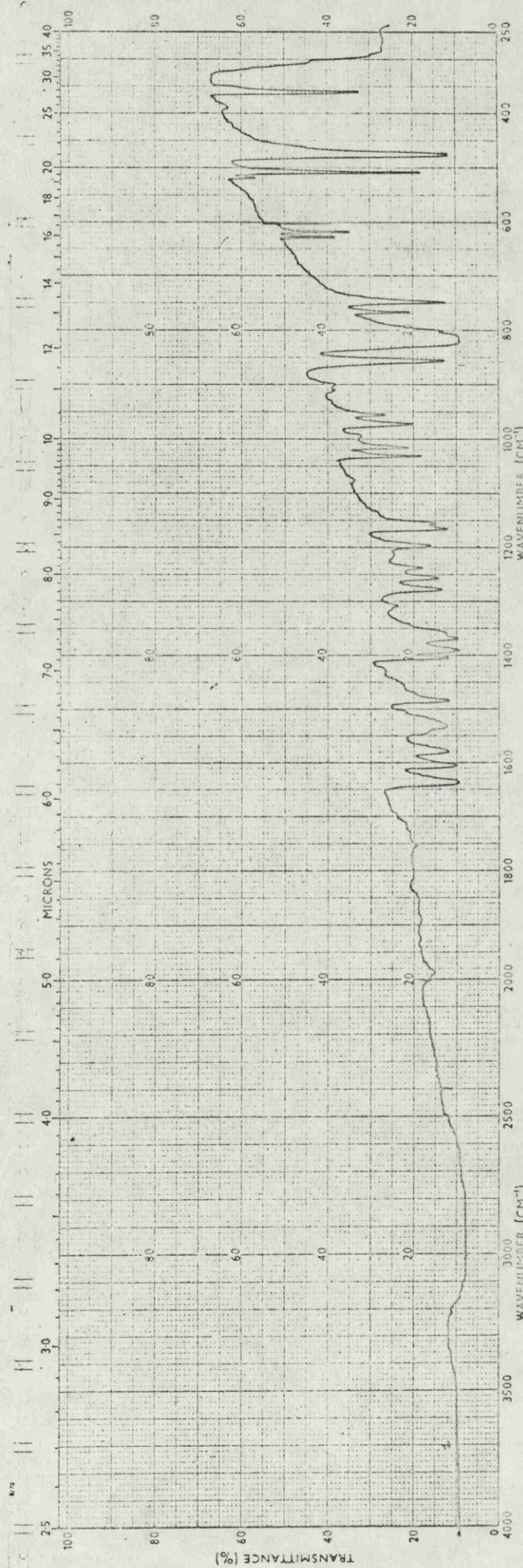
173



SAMPLE	1) C ₆ H ₅ CH ₂ Cl	WAVENUMBER (CM ⁻¹)	CONCENTRATION	CELL PATH	REFERENCE	REMARKS	SCAN SPEED	OPERATOR
							DATE	
ORIGIN							PERFORMER	REF. No.
							PLATE No. 457-50-31	

GRAFICO Nº 14

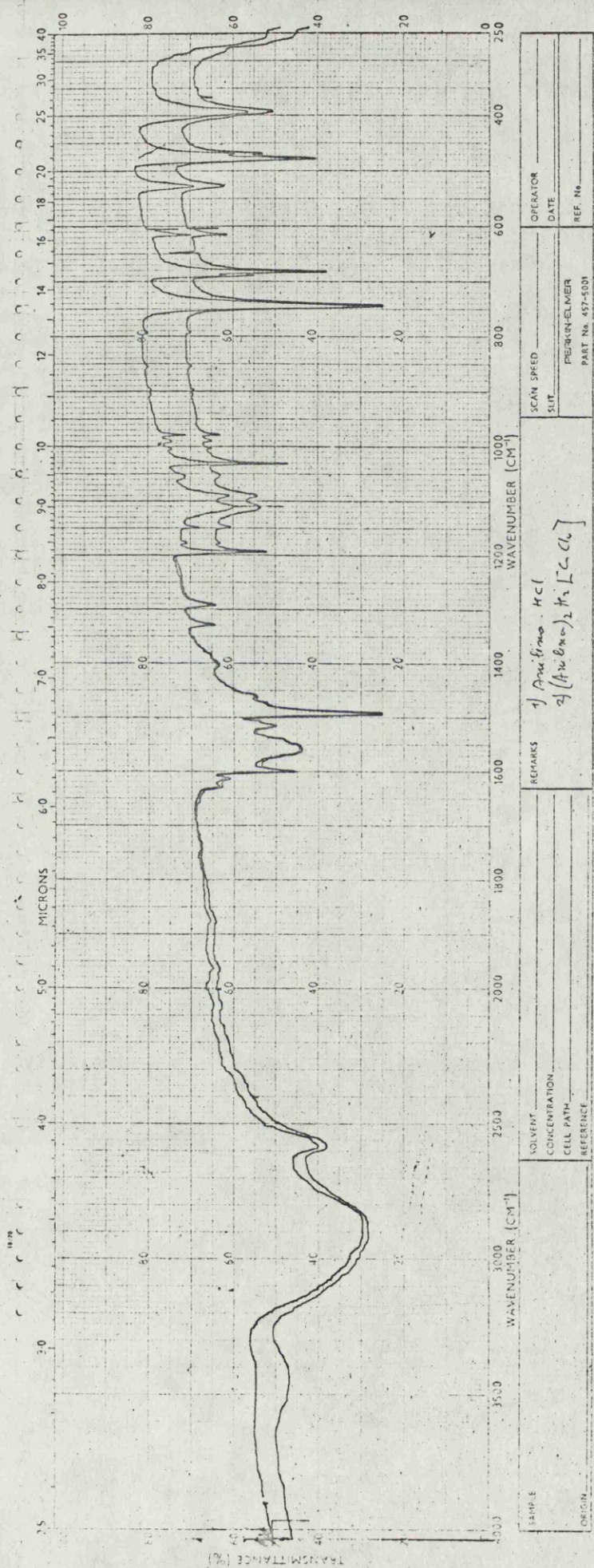
174



SAMPLE	SOLVENT	CONCENTRATION	CELL PATH	REFERENCE	REMARKS	SCAN SPEED	OPERATOR
						SUIT	DATE
						PERFORMER	REP. NO.
						INST. No. 457-501	

GRAFICO Nº 15

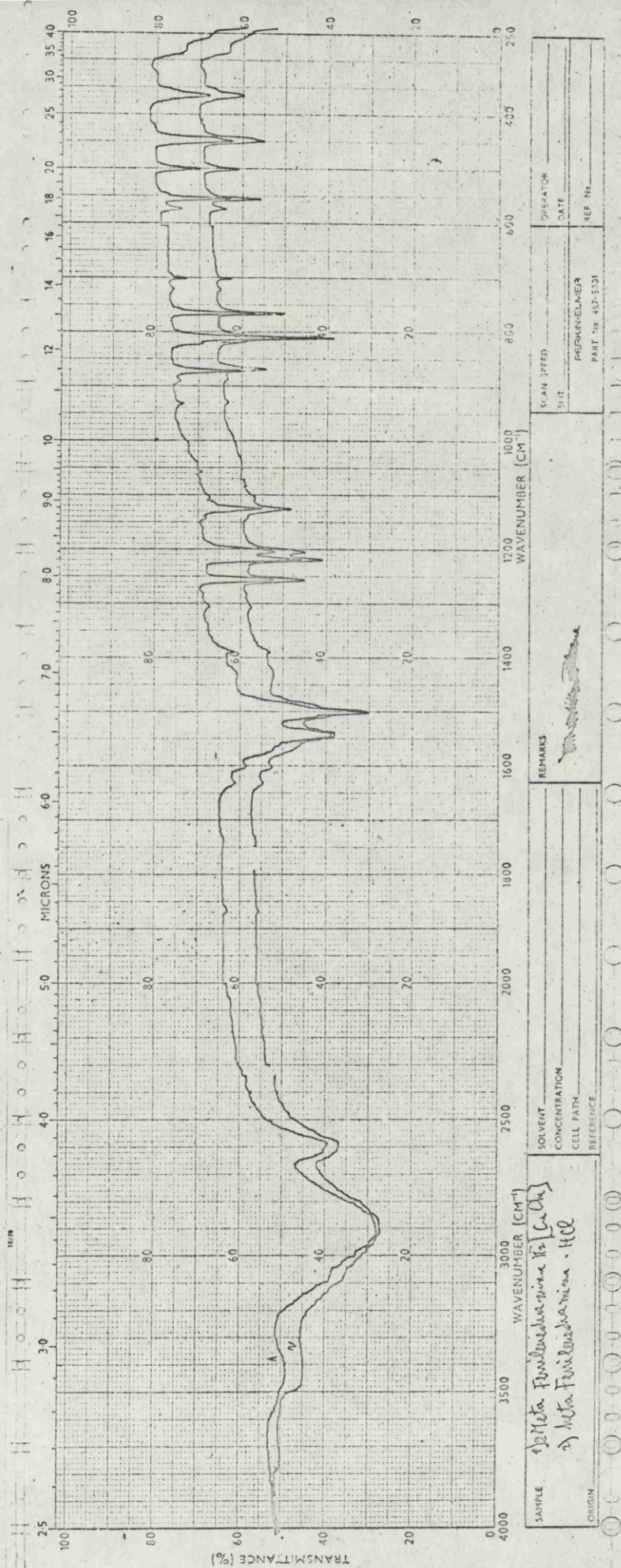
176



SAMPLE	WAVENUMBER (CM ⁻¹)		MICRONS		TRANSMITTANCE (%)										
	3500	3000	2500	2000											
<table border="1"> <tr> <td>REMARKS</td> <td>1) Analysis. HCl 2) (H₂O)₂ H₂ [C₂H₆]</td> </tr> </table>						REMARKS	1) Analysis. HCl 2) (H ₂ O) ₂ H ₂ [C ₂ H ₆]								
REMARKS	1) Analysis. HCl 2) (H ₂ O) ₂ H ₂ [C ₂ H ₆]														
<table border="1"> <tr> <td>SOLVENT</td> <td>CONCENTRATION</td> </tr> <tr> <td>CELL PATH</td> <td>REFERENCE</td> </tr> </table>		SOLVENT	CONCENTRATION	CELL PATH	REFERENCE	<table border="1"> <tr> <td>SCAN SPEED</td> <td>OPERATOR</td> </tr> <tr> <td>SLOT</td> <td>DATE</td> </tr> <tr> <td>PERKIN-ELMER</td> <td>REF. No.</td> </tr> <tr> <td>PART No. 457-5001</td> <td></td> </tr> </table>		SCAN SPEED	OPERATOR	SLOT	DATE	PERKIN-ELMER	REF. No.	PART No. 457-5001	
SOLVENT	CONCENTRATION														
CELL PATH	REFERENCE														
SCAN SPEED	OPERATOR														
SLOT	DATE														
PERKIN-ELMER	REF. No.														
PART No. 457-5001															

GRAFICO Nº 16

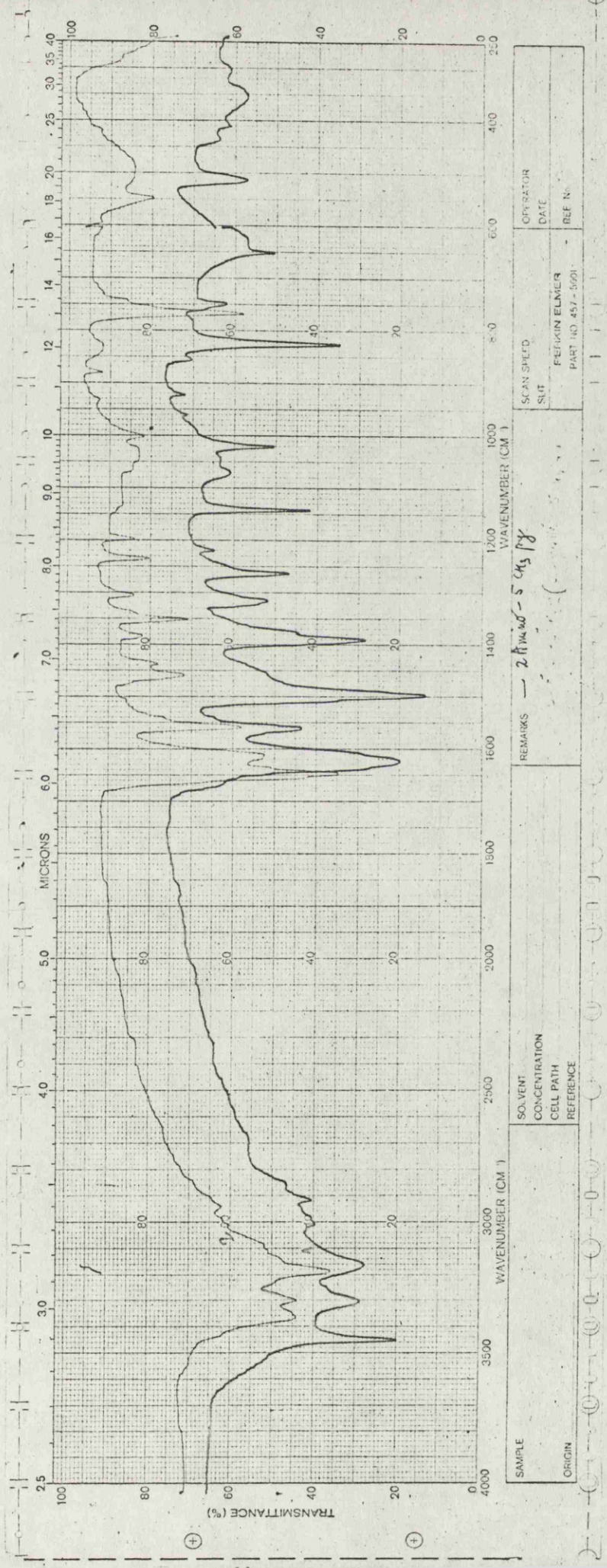
176



SAMPLE	WAVENUMBER (CM ⁻¹)		REMARKS	OPERATOR
	3000	2500		
SOLVENT	CONCENTRATION		SCAN SPEED	DATE
	CELL PATH	REFERENCE		
ORIGIN	PREPARED BY		PART NO	REF NO

GRAFICO Nº 17

177



SAMPLE	ORIGIN	WAVENUMBER (CM ⁻¹)	SOLVENT	CONCENTRATION	CELL PATH	REFERENCE	REMARKS	2.5 ml - 5 chs py	SCAN SPEED	SPLIT	FELKIN ELMER PART NO 457-5698	OPERATOR
												DATE
												REF N.

GRAFICO Nº 18

178

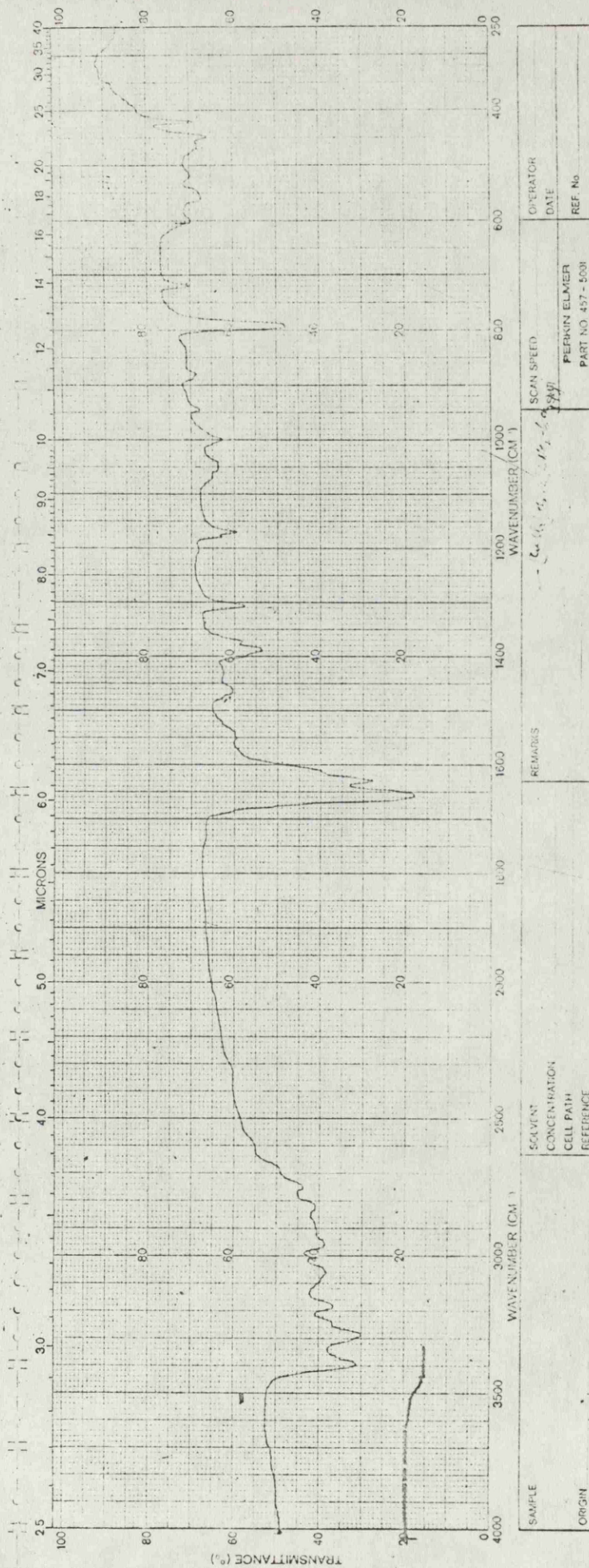


GRAFICO Nº 19

479

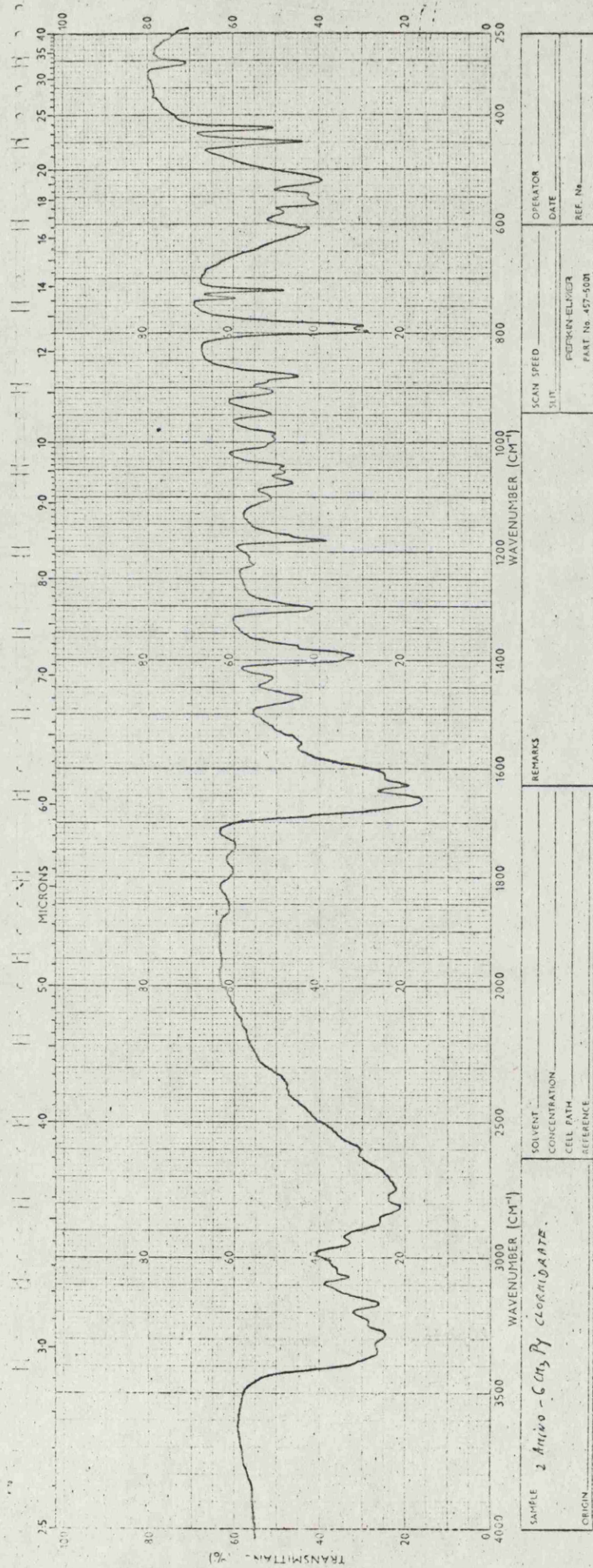
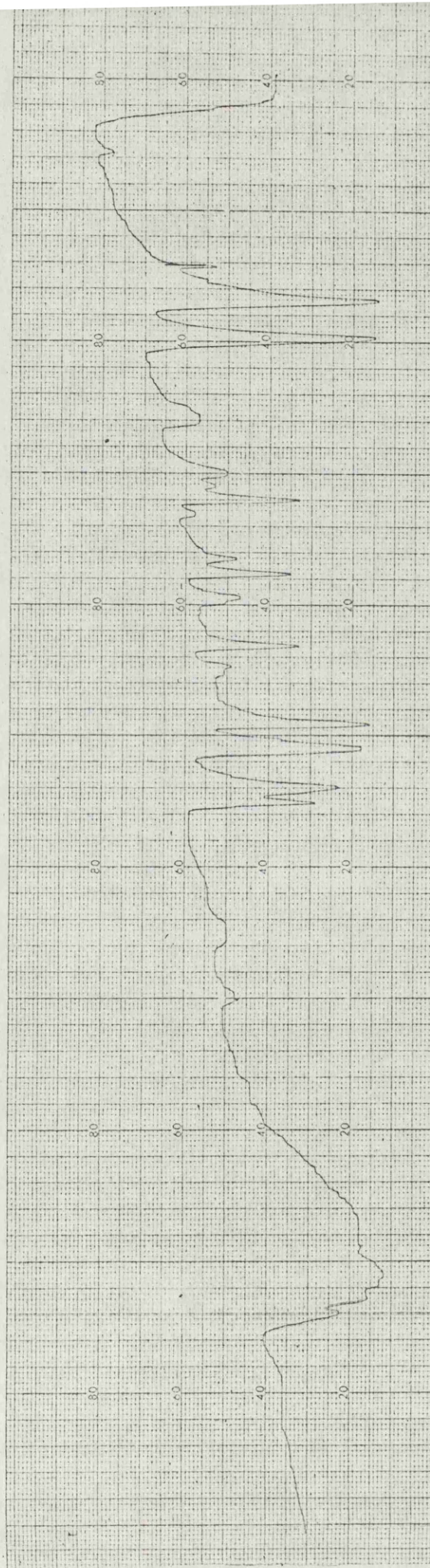


GRAFICO Nº 20

980



$[C_6O_5]_{K_2-2}^{PG}$
Revised I-114

GRAFICO Nº 21

PART NO 471-5027

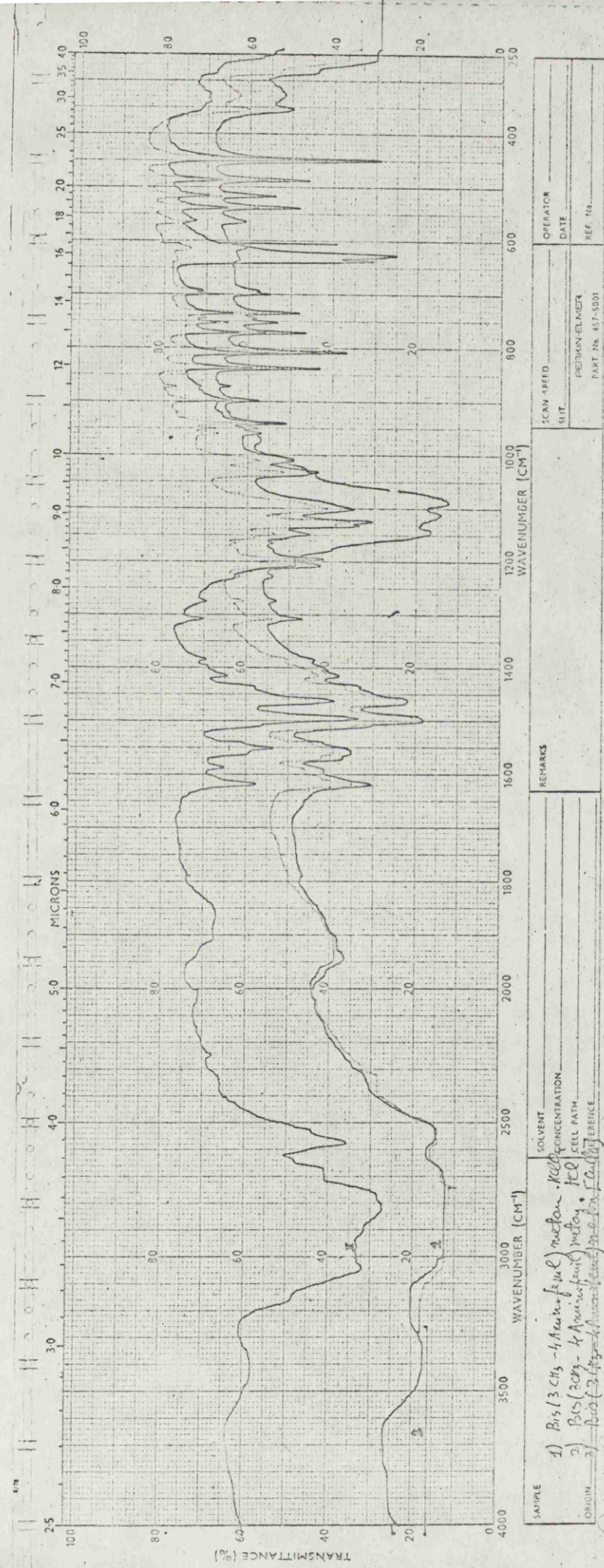
PERKIN ELMER

PART NO 471-5027

PERKIN ELS

72

181



SAMPLE	SOLVENT		REMARKS	SCAN SPEED	OPERATOR
	ORIGIN	CONCENTRATION			
1) Bis(3-chloro-4-methylphenyl) methane	100	PERKIN-ELMER			
2) Bis(2-chloro-4-methylphenyl) methane	100	PART No. 457-5001			
3) Bis(3,4-dichlorophenyl) methane	100				

GRAPHIC No 22

P-CHLORANILINE

182

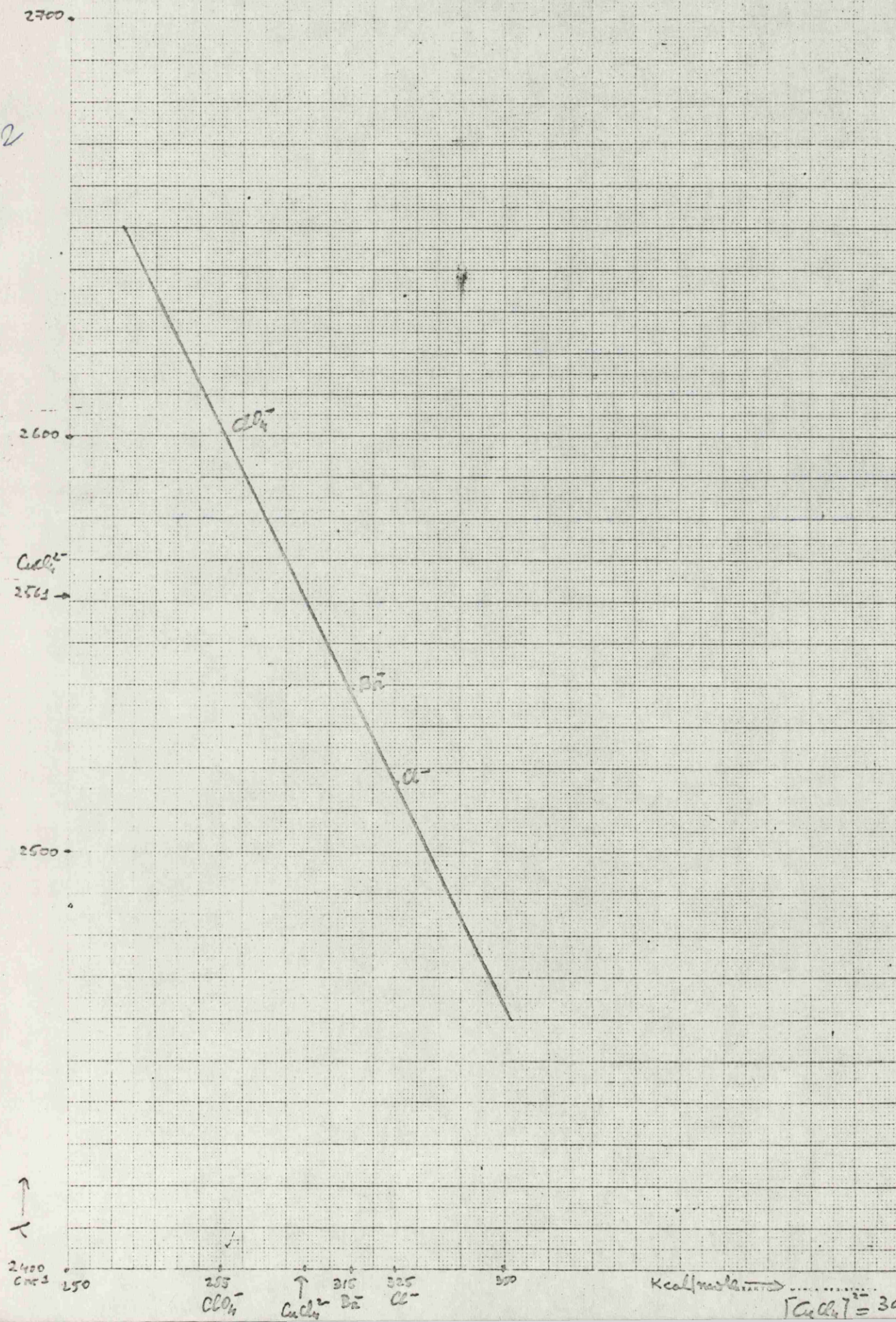


GRAFICO Nº 23

O-AMINOBENZOTRIFLUORIDE

183

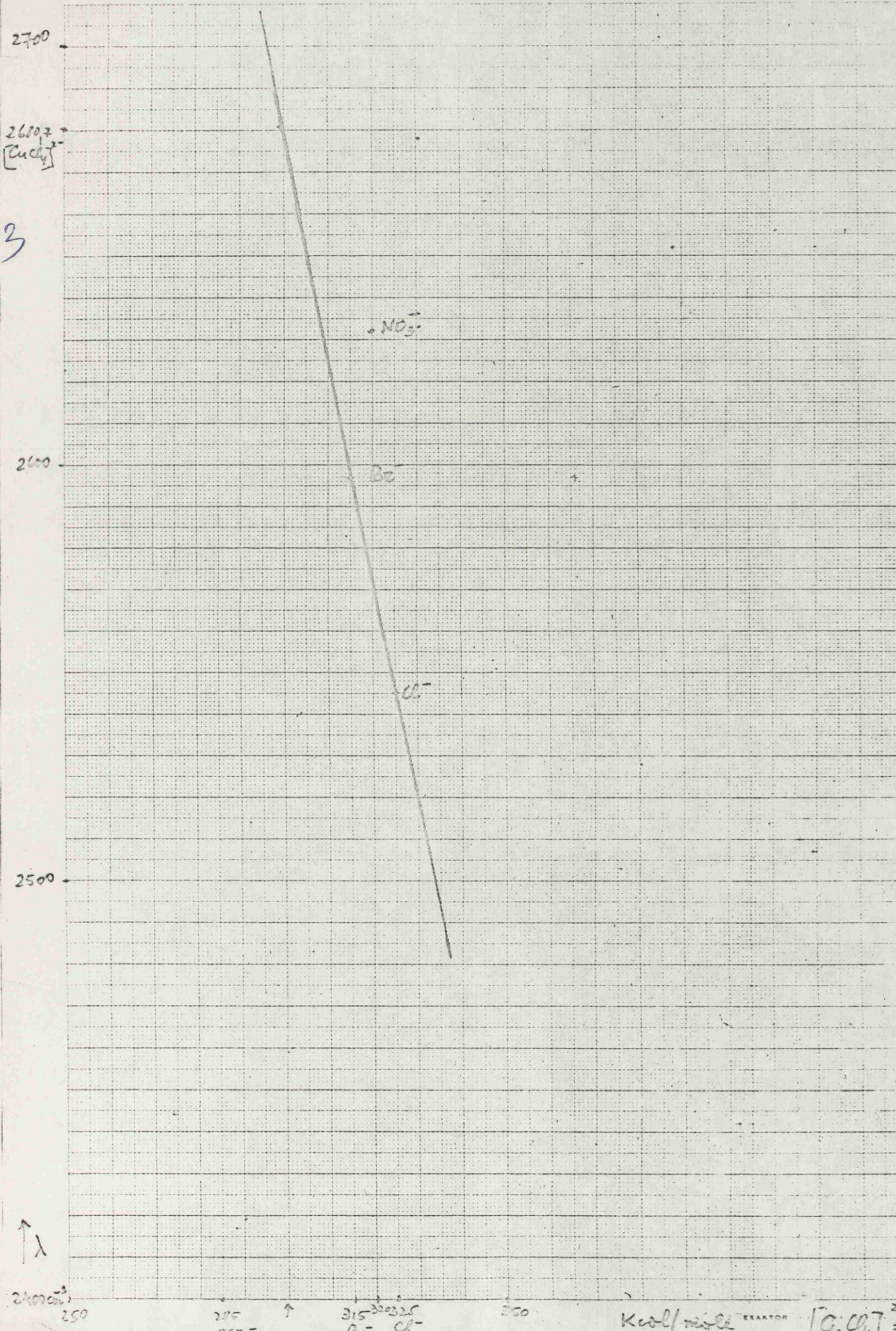


GRAFICO Nº 24

240000
250

265
OCl₂⁻

315 325 335
Br⁻ Cl⁻

Kcal/mole

$[\text{C}_6\text{H}_5]^{2-} = 300$

BENZIDINE

1.84

2400

[ac]
2300
2500

2200

λ_{cm}^{-1} →

2300
250

$\cdot \cdot \cdot ClO_2^-$

$\cdot \cdot \cdot Ba$

Cl^-

285
 ClO_2^-

↑
 $AcCl_2^- \cdot Ba$

315
 Cl^-

350 Kcal/mole

$[C_{10}H_8]^{2-} = 306 \text{ Kcal/mole}$

GRAPHIC NO 25

145

LEYENDAS GRAFICOS CAPITULO II. ESPECTROS I.R.

I) GRAFICO 1.

COMPLEJO $[CuCl_4] H_2 \cdot 2(3-F-5NH_2 \text{ Tolueno})$

2) GRAFICO 2.

- a) (COMPLEJO 2-AMINO_4 METIL PIRIDINA) $2 H_2 \cdot [CuCl_4]$
b) C 2-AMINO_4 METIL PIRIDINA

/3) GRAFICO 3.

$[CuCl_4] H_2 \cdot \text{Orto-Tolidina}$

4) GRAFICO 4

a) $[CuCl_4] H_2 \cdot \text{Bis(3 Metil-4 Amino Diclolohexil) Metano}$

b) El mismo complejo preparado segun Remy.

5) GRAFICO 5.

$[CuCl_4] H_2 \cdot 2 \text{ Piridina}$ preparado segun Spacu.

7) Grafico 7 .

$[CuCl_4] H_2 \cdot \text{Orto Fenilenediamina.}$

8) GRAFICO 8.

5,7 Diclolo Oxina.

9) GRAFICO 9.

a) 5,7 Diclolo Oxina

b) $[CuCl_4] H_2 \cdot 2(5,7 \text{ Diclolo Oxina}).$

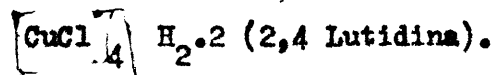
10) GRAFICO 10.

a) 5,7 Dibromo Oxina.

b) $[CuCl_4] H_2 \cdot 2(5,7 \text{ Dibromo Oxina})$

116

II) GRAFICO II.



I2) GRAFICO I2

a) Benoidina.HCl

b) Benoidina.HNO₃

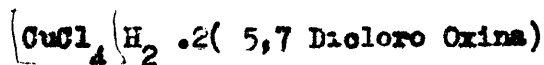
c) Benoidina H₂ · $\left[\text{CuCl}_4 \right]$

I3) GRAFICO I3

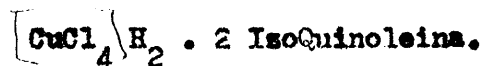
a) $\left[\text{CuCl}_4 \right] \text{H}_2 \cdot 2 (2 \text{ F- } 5 \text{ NH}_2 \text{ Toluene})$

b) 2F-5NH₂ Toluene .HCl.

I4) GRAFICO I4.



I5) GRAFICO I5.



I6) GRAFICO I6.

a) Anilina.HCl

b) $\left[\text{CuCl}_4 \right] \text{H}_2 \cdot 2 \text{ Anilina}$

I7) GRAFICO I7

a) Meta -Fenilenediamina.HCl

b) (Meta-Fenilenediamina) H₂ $\left[\text{CuCl}_4 \right]$

I8) GRAFICO I8

a) 2-Amino-5 Metil Piridina

b) (2-Amino-5 Metil Piridina)₂ H₂ $\left[\text{CuCl}_4 \right]$

I9) GRAFICO I9



2o) 2-Amino-6 Metil Piridina.HCl

21) GRAFICO 21

$[\text{CuCl}_4] \text{H}_2 \cdot 2 \text{ Piridina}$, preparado segun nuestro metodo

22) GRAFICO 22.

- a) $[\text{Bis (3 Metil-4-Aminofenil)}_2 \text{ Metano}] \cdot \text{HClO}_4$
 b) $[\text{Bis (Metil-4-Aminofenil)}_2 \text{ Metano}] \cdot \text{HCl}$
 c) $[\text{Bis (Metil-4-Aminofenil)}_2 \text{ Metano}] \cdot [\text{CuCl}_4]$

23) GRAFICO 23.

Representacion grafica de las frecuencias $\nu_{\text{N-H}}$ simetricas
 frente a los valores de la afinidad protonica de los
 varios aniones, en sales de Para-Cloro Anilina

24) GRAFICO 24

Idem, para las sales de la Orto-Aminobencentrifluoruro.

25) GRAFICO 25.

Idem, para las sales de la Benoidina.

CAPITULO III

Espectros I.R. de los complejos $/MX_4/H_2$. 2L
conteniendo el mismo ligando y varios anio-
nes complejos $[MX_4]^{n-}$.

(M = Cu^{2+} , Pd^{2+} , Au^{3+} , Fe^{3+} , Pt^{4+} , X = Cl^- ,
 Br^- , L = derivado de anilina, Piridina o qui-
 noleína).

INTRODUCCION BIBLIOGRAFICA

En unos trabajos publicados a partir de 1963, Kertes se preocupó muchísimo del efecto ejercido por el anión en varias sales de aminas alifáticas de gran peso molecular (1). Sobre las sales de las aminas terciarias $R-NH_2 \cdot HX$ (X = Cl^- , Br^- , I^- , HSO_4^- , ClO_4^-), se conocen los trabajos de Brisette (2), (Cherrón(3), Bellanate (4), Elsvorth (5) y Lord (6).

La fuerza del enlace de hidrógeno determinada por el desplazamiento de la banda N-H stretching (desde su posición "normal" en 3400 cm^{-1}), decrece en la secuencia $F > Cl > Br > I$.

Todos estos datos de espectroscopia I.R. fueron confirmados por las determinaciones de constan-

te dieléctrica, volúmenes específicos e índices de refracción. Las sales de los ácidos orgánicos, con aminas alifáticas, presentan un enlace de hidrógeno puro, sin una transferencia formal de carga (Kertes) (1). Kertes (1) sugiere la coexistencia de los pares de iones y de los enlaces de hidrógeno para las sales de las aminas con ácidos de fuerza (poder) intermedios (medio).

Este autor encuentra que se establece una relación lineal entre los desplazamientos de la banda N-H y la afinidad protónica (Kcal/mole) del anión o el radio del anión (Kertes) (1).

Desplazamiento de la banda N-H desde su posición "normal" (3400 cm^{-1}) en las sales de tridodecilamina (según Kertes)

<u>Anión</u>	980
Cloruro	980
Bromo	810
Yodo	740
Nitrato	750
Perclorato	330
(Fe Cl_4^-)	300
(Fe Br_4^-)	280

Kertes y sus colaboradores calcularon una afinidad protónica de 287 y 290 Keol/mole y rayos iónicos de 2,67 Å y 2,69 Å, respectivamente para los aniones $(FeCl_4)^-$ y $(FeBr_4)^-$.

El enlace de hidrógeno relativamente débil en estos tipos de sales (que contienen los aniones $(FeCl_4)^-$ y $(FeBr_4)^-$), explica por qué la extracción del $(FeCl_4)^-$ (o del $(CuCl_4)^{2-}$) en soluciones clorhídricas por alquilaminas, es difícil.

El potencial de ionización del enlace N-H y la afinidad electrónica del anión son, según Kertes, los factores que determinan las fuerzas electrostáticas en el enlace de hidrógeno (1).

Los cambios de la delocalización de la carga, afectados por la dimensión del anión, ejercen una influencia sobre la distancia $N^+ \dots X^-$; mientras menor sea esta distancia, más fuerte será el enlace de hidrógeno.

2) Determinación de la afinidad protónica del ión $[CuCl_4]^{2-}$, para los complejos $/CuCl_4/H_2 \cdot 2L$ (L= derivado de anilina).

a) Principio del método.

Utilizando la relación descrita por Kertes (1) según la cual hay una proporcionalidad entre el desplazamiento (I.R.) de la banda ν N-H de la amina, en

función de la afinidad protónica del anión en varias sales $R-NH_2 \dots HX$ donde $X = Cl^-$, I^- , ClO_4^- , HSO_4^- , NO_3^- o complejos $/R - NH_3^+ / H/MeX_4/$ donde $Me = Fe^{3+}$, $X = Cl^-$, Br^-) hemos construido los correspondientes gráficos para el complejo $/Cu Cl_4/H_2 \cdot 2L$ ($L =$ anilina, derivado de anilina) y para las sales del ligando (derivado de anilina-clorhidrato, bromhidrato, iodato, perclorato, sulfato y nitrato).

En cuanto a los valores de las afinidades protónicas en los iones Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- , ClO_4^- , HSO_4^- , empleamos los valores comunicados por A. M. Rozen, también utilizados por Kertes (1).

b) Parte experimental.

Los espectros I.R. de las variadas sales, de anilina y del complejo $(Cu Cl_4)H_2 \cdot$ benecidina, fueron registrados con la ayuda de un espectrofotómetro Perkin-Elmer 437, en pastillas de K Br.

Se ha trabajado aislando la banda νNH_3^+ simétrica (centrada alrededor de 2400 cm^{-1}) con una extensión de escala ($\times 10$).

c) Discusión de los resultados.

En el dibujo de abajo, se puede ver que hay una relación continua proporcional entre el desplazamiento (cm^{-1}) de la banda νNH_3^+ (centrada alrede-

der de 2600 cm^{-1}), los valores de la afinidad protónica y los aniones de las varias sales de bencidina. Al valor de 2308 cm^{-2} (porción de la banda NH_3^+ en el complejo $[\text{Cu Cl}_4/\text{H}_2\text{. bencidina}]$, le corresponde una afinidad protónica de 306 Kcal/mole (~~2308~~).

Sin embargo, intentamos ver qué efecto ejerce un incremento mayor en la carga electrónica del átomo de nitrógeno (en derivados de anilina), sobre los resultados de los valores de la afinidad protónica del ion $[\text{Cu Cl}_4]^{2-}$.

Por esto, realizamos un estudio similar de las sales de la paracloroanilina, de la orto-aminobencentrifluoruro y de sus correspondientes complejos con el anión $[\text{Cu Cl}_4]^{2-}$. Encontramos por lo tanto, una variación muy pequeña en los valores de la afinidad protónica del ion $[\text{Cu Cl}_4]^{2-}$, ya que el complejo con bencidina este valor fue de 306 Kcal/mole y en el complejo con la orto-aminobencentrifluoruro de 300 Kcal/mole .

Si consideramos ahora estos valores para la afinidad protónica del ion $[\text{Cu Cl}_4]^{2-}$ (comprendidos entre $300\text{-}306\text{ Kcal/mole}$) y tomamos en cuenta los posibles errores experimentales y los límites del método empleado, veremos que hay una aceptable concordancia con los valores de 297 Kcal/mole encontrados por Kertes (1) para el $[\text{Fe Cl}_4]^{2-}$. Sin duda alguna, los complejos del ion $[\text{Cu Cl}_4]^{2-}$ con las aminas aromáticas mencionadas en este trabajo, poseen

al igual que los complejos del $[\text{FeCl}_4]^-$ con aminas alifáticas (estudiados por Kertes), un enlace de hidrógeno de mediana fuerza, ya que los valores de la afinidad protónica del $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ son bastante parecidos con los del $[\text{FeCl}_4]^-$.

Este hecho se relaciona sin duda con la observación que el $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ posee una carga eléctrica negativa superior a la del ión $[\text{FeCl}_4]^-$.

3) Frecuencias I.R. del enlace Me-X en los complejos $[\text{MeX}_4]^{n-}$ (Me = Cu^{2+} , Pd^{2+} , Au^{3+} , Pt^{4+} , Fe^{3+} , X = Cl^- , Br^-).

El hecho que la realización de un enlace intermolecular de hidrógeno ocurre vía una interacción primaria electrostática entre el anión $[\text{MeX}_4]^{n-}$ (Me = Cu^{2+} , Pd^{2+} , Au^{3+} , Fe^{3+} , Pt^{4+} , X = Cl^- , Br^-) y el catión complejo RH^+ (donde R = base orgánica nitrogenada del tipo derivado de anilina, piridina o quinoquina) nos hace pensar que tal interacción debe ejercer una perturbación en las frecuencias del enlace metalhalógeno (Me - X).

Desgraciadamente, la región de vibraciones I.R. de los enlaces del tipo Me - X se encuentra debajo de 250 cm^{-1} en el llamado "far infrared" y solamente en algunos casos, se encuentran vibraciones Me-X más arriba de 250 cm^{-1} , punto límite de registro de nuestro aparato Perkin-Elmer 437.

Kertes (1) quien sintetizó por vez primera complejos del tipo $/\text{FeX}_4/\text{H}_2 \cdot 2\text{L}$ ($\text{X} = \text{Cl}^-$, Br^- , $\text{L} =$ amina alifática de gran peso molecular), indicó que las frecuencias del enlace Fe-Cl y Fe-Br aparecen en los espectros Raman, alrededor de $140\text{--}180\text{ cm}^{-1}$. Hecho que fue utilizado por este autor como una confirmación que los compuestos mencionados anteriormente contienen en realidad entidades enteras $[\text{FeCl}_4]^-$ y $[\text{FeBr}_4]^-$.

El espectro I.R. del único complejo obtenido por nosotros con el anión $/\text{FeCl}_4/^-$, es decir $/\text{FeCl}_4/\text{H}_2 \cdot 2\text{L}$ ($\text{L} =$ anilina) no presenta alrededor de 250 cm^{-1} ninguna banda, ya que, como se especificó anteriormente, las vibraciones Fe-Cl aparecen alrededor de frecuencias mucho más bajas. En cuanto a los complejos formados por el anión $/\text{CuCl}_4/^{2-}$ y $/\text{CuBr}_4/^{2-}$ tampoco se pueden observar las vibraciones Cu-Cl o Cu-Br ya que se encuentran debajo de 260 cm^{-1} .

Sin embargo, el caso de los complejos del anión $/\text{PdCl}_4/^{2-}$ es muy diferente; según Pannetier y sus colaboradores (7) en el complejo $/\text{PdCl}_4/\text{H}_2 \cdot \text{urotropina}$ se encuentran unas bandas agudas alrededor de 325 cm^{-1} (debido a las vibraciones Pd-Cl). En el caso de los complejos que contienen el anión $/\text{IrCl}_6/^{2-}$ y $/\text{PtCl}_6/^{2-}$ las bandas I.R. correspondientes a las vibraciones Ir-Cl y Pt-Cl se encuentran alrededor de 310 cm^{-1} y respectivamente 325 cm^{-1} . (Pannetier) (7).

En la serie de complejos $/\text{PdCl}_4/\text{H}_2\text{. 2L}$ sintetizados por primera vez por nosotros, centramos nuestra atención en el campo de frecuencias $250\text{--}350\text{ cm}^{-1}$, con el fin de observar las frecuencias correspondientes a las vibraciones Pd-Cl .

Más abajo se encuentran los espectros I.R. de estos complejos, donde se puede ver muy bien la presencia de esta banda Pd-Cl . Sobresale una observación, que para los complejos del anión $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ con derivados de aminas muy electronegativas (donde la carga π electrónica del átomo de nitrógeno donador es muy grande), esta banda se encuentra entre $300\text{--}325\text{ cm}^{-1}$, y en el caso de algunos derivados L con basicidad baja, esta banda (Pd-Cl) presenta la tendencia a situarse en $330\text{--}340\text{ cm}^{-1}$.

Aún si estas regularidades no se encuentran en toda clase de complejos $/\text{PdCl}_4/\text{H}_2\text{. 2L}$, en el sentido en el cual ocurren tales desplazamientos, podemos pensar en la siguiente hipótesis: cuanto mayor sea la densidad de carga π electrónica localizada sobre el átomo donador de nitrógeno, mayor será la interacción "primaria" con el anión $/\text{PdCl}_4]^{2-}$, la cual finaliza con la realización del enlace intermolecular de hidrógeno (por consecuencia, mayores los cambios inducidos en las vibraciones Pd-Cl serán mayores).

Para el complejo $/\text{PdCl}_4/\text{H}_2\text{. 2L}$ donde L = piridina, la banda Pd-Cl se encuentra muy aguda en 320 cm^{-1} . Para el complejo $/\text{PdCl}_4/\text{H}_2\text{. 2L}$ donde L = 2,4,6

colidina esta banda se encuentra en 315 cm^{-1} .

Por lo tanto, hay que recordar que la densidad π electrónica del átomo de nitrógeno es mayor para $L=2,4,6$ colidina que para $L=$ piridina (ver las gráficas).

En conclusión, hay que mencionar otra vez que tales concordancias ocurren algunas veces, al menos en el caso los complejos con el anión $[\text{Pd Cl}_4]^{2-}$, pero sin manifestarse siempre.

La presencia de las bandas de vibración Pd-Cl, características del anión $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ ($250-350\text{ cm}^{-1}$) constituye una prueba adicional que los complejos preparados por nosotros, contienen entidades enteras $[\text{Pd Cl}_4]^{2-}$, y que en consecuencia, la fórmula $[\text{Pd Cl}_4]/\text{H}_2\cdot 2\text{L}$ es perfectamente adecuada.

El campo de las frecuencias $\nu_{\text{Pd-Cl}}$ (325 cm^{-1}) presenta un cambio radical, cuando se trata de los complejos $[\text{Pd Cl}_4]/\text{H}_2\cdot 2\text{L}$ con aminas aromáticas de gran basicidad como las metilquinoleínas. En vez de presentar como en los complejos $[\text{PdCl}_4]/\text{H}_2\cdot 2\text{L}$ una banda aguda centrada alrededor de 320 cm^{-1} (Pd-Cl), los complejos con metilquinoleínas presentan dos bandas de igual intensidad, alrededor de este "splitting" (escisión) de la banda $\nu_{\text{Pd-Cl}}$ situada a 320 cm^{-1} , en la mayoría de los complejos que preparamos $[\text{PdCl}_4]/\text{H}_2\cdot 2\text{L}$ (y en 325 cm^{-1} en el complejo $[\text{Pd Cl}]/\text{H}\cdot 2$ Urotropina estudiado por

Pannetier) (7), debe ser un efecto causado por el cambio de simetría del anión $[\text{PdCl}_4]^{2-}$, normalmente cuadrado plano.

Debemos mencionar que, tanto en los complejos del $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ con derivados de anilina, piridina, como en el complejo con quinoleína no sustituida se mantiene siempre una estructura laminar. Dicha estructura laminar está de acuerdo con la simetría no cambiada, cuadrado-plana del anión $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ y se refleja en la presencia de una sola banda Pd-Cl en 320 cm^{-1} . En cambio, los complejos con metilquinoleínas son aciculares y precisamente estos complejos son preferencialmente los poseedores de dos bandas características de las vibraciones Pd-Cl en 310 y 280 cm^{-1} .

Ahora bien, los ligandos mencionados (metilquinoleínas) son aquellos donde más alta es la carga π electrónica sobre el átomo de nitrógeno donador. El grupo CH_3 electronegativo, ejerce un efecto fuerte, ya que repele mucho a los electrones π del ciclo en la dirección del nitrógeno piridínico donador, implicado en la formación del I.H.B. ("intermolecular hydrogen bonding").

En consecuencia, podemos decir que este enlace de hidrógeno es más "eficaz" y más fuerte en el caso de los complejos $[\text{PdCl}_4]/\text{H}_2\cdot 2\text{L}$ (L= derivado de morfina, de anilina, piridina y quinoleína pura) ya que incluso puede inducir a cambios totales en la simetría del ión cuadrado planar $[\text{PdCl}_4]^{2-}$.

En el caso de los complejos que contienen el anión PtCl_6^{2-} , se pueden examinar también las frecuencias Pt-Cl; en el ácido hexacloroplatínico puro ($\text{H}_2/\text{PtCl}_6/6\text{H}_2\text{O}$), las vibraciones Pt-Cl se encuentran en 340 cm^{-1} . En los complejos que hemos preparado $\text{Pt Cl}_6/\text{H}_2$. quinoleína, $\text{Pt Cl}_6/\text{H}_2$. piridina y $\text{Pt Cl}_6/\text{H}_2$. 2 (2. amino-3 CH_3 piridina,) estas frecuencias Pt-Cl se encuentran desplazadas alrededor de 320 cm^{-1} . Por otra parte, no conseguimos obtener complejos del anión $[\text{Pt Cl}_6]^{2-}$ con derivados de anilina (aún con los más electronegativos como 2 amino-3 trifluorotolueno). Debido al precio mayor del ácido hexacloroplatínico, nos limitamos a estudiar los complejos con piridina, quinoleína y aminometilpiridina. Aún si la densidad de carga π electrónica sobre el átomo donador de hidrógeno es mayor en la secuencia, quinoleína > piridina > Aminometilpiridina, no se experimentan desplazamientos marcados de la banda Pt-Cl (en función de la carga π electrónica del átomo de nitrógeno donador). Siempre esta banda se encuentra desplazada con 20 cm^{-1} respecto a su posición en el $\text{H}_2/\text{PtCl}_6/6\text{H}_2\text{O}$ (340 cm^{-1}) indicando que la simetría del anión Pt Cl_6^{2-} se ha modificado poco (como consecuencia de las interacciones electrostáticas primarias con el catión de la amina).

La presencia de la banda Pt-Cl alrededor de 320 cm^{-1} , en los complejos sintetizados por nosotros $\text{Pt Cl}_6/\text{H}_2$. 2L (L= quinoleína, piridina, 2 amino-3 metilpiridina) concuerda con la observa-

ción de Pannetier (la banda Pt-Cl se encuentra en 325 cm^{-1} en el complejo $[\text{PtCl}_6]/\text{H}_2\cdot 2\text{ Urotropina}$), y constituye una prueba adicional que nuestros complejos están bien formulados como $[\text{PtCl}_6]/\text{H}_2\cdot 2\text{L}$.

El caso de los complejos $[\text{AuCl}_4]/\text{H}_2\cdot 2\text{L}$ (L= derivados de piridina y quinoleína) es también muy interesante, ya que se pueden poner de manifiesto las vibraciones Au-Cl, debidas a la presencia del anión complejo $[\text{AuCl}_4]^-$. En el ácido-tetracloroáurico $\text{H}[\text{AuCl}_4]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ tales bandas se encuentran en 420 cm^{-1} y 350 cm^{-1} .

Para los complejos $[\text{AuCl}_4]/\text{H}_2\cdot 2\text{L}$ donde L= derivado de piridina estas bandas se encuentran desplazadas. Tampoco conseguimos poner en evidencia unas regularidades en el desplazamiento de las frecuencias Au-Cl, en función del incremento de la carga electrónica del átomo donador de nitrógeno del ligando L. Sin embargo, las frecuencias Au-Cl encontradas en nuestros complejos sirven para comprobar una vez más, que el anión complejo $[\text{AuCl}_4]^-$ existe como tal en los complejos $[\text{AuCl}_4]/\text{H}_2\cdot 2\text{L}$ preparados por nosotros.

Ocurre también un fenómeno interesante, el complejo $[\text{AuCl}_4]/\text{H}_2\cdot 2\text{L}$ posee una estructura acicular muy diferente de la geometría cuadrada plana, típica para el anión $[\text{AuCl}_4]^-$. Pensamos que este cambio en la simetría del anión $[\text{AuCl}_4]^-$ de nuestros complejos $[\text{AuCl}_4]/\text{H}_2\cdot 2\text{L}$ respecto al ión $[\text{Au}$

Cl_4^- del ácido-tetracloroáurico, podría explicar por qué, a veces, las bandas Au-Cl en vez de oscilar entre 325 y 420 cm^{-1} , se encuentran cambiadas en una sola banda intensa (caso del complejo con derivados de metilquinoleína en 358 cm^{-1}).

Este hecho indica sin la menor duda, que la interacción, tanto primaria electrostática como el mismo I.H.B. (enlace intermolecular de hidrógeno), son bastantes intensos en los complejos del $(\text{AuCl}_4)^-$ con las aminas arriba mencionadas.

Por lo tanto, nosotros creemos que se pueden utilizar como criterio de apreciación de la fuerza del enlace de hidrógeno, los cambios radicales inducidos en el aspecto y posición de las frecuencias Au-Cl en los complejos $(\text{AuCl}_4/\text{H}_2\cdot 2\text{L})$ (L= derivados de piridina y quinoleína).

En nuestro conocimiento, ésta es una tentativa original y muy sencilla de determinar cualitativamente la fuerza del enlace de hidrógeno en tales complejos, ya que estudia las bandas del enlace Au-Cl y no las bandas del ligando.

4) Cambios en las bandas de absorción I.R. de los ligandos (L), inducidos por varios aniones $\text{MeX}_4^{\text{n-}}$, en los complejos $[\text{MeX}_4/\text{H}_2 \cdot 2\text{L}]$ ($\text{X} = \text{Cl}^-$, Br^- $\text{Me} = \text{Cu}^{2+}$, Pd^{2+} , Au^{3+} , Pt^{4+} , Fe^{3+} , $\text{L} =$ derivados de quinoleína, piridina y anilina). Apreciación de la fuerza del enlace de hidrógeno.

a) Complejos $[\text{MeCl}_4/\text{H}_2 \cdot 2\text{L}]$ ($\text{L} =$ quinoleína).

Es muy interesante el caso de los complejos $[\text{MeCl}_4/\text{H}_2 \cdot 2 \text{ Quinoleína}]$ ($\text{Me} = \text{Cu}^{2+}$, Pd^{2+} , Au^{3+} , Pt^{4+} , Fe^{3+}) ya que en este caso los desplazamientos de las bandas I.R. del ligando difieren bastante para cada anión. Utilizamos el campo de frecuencias asignado por Petrov (8) para los complejos $[\text{MeO}_4/\text{H} \cdot \text{Quinoleína}]$, es decir $\nu_{\text{C}=\text{N}}$ a $1630\text{--}1650 \text{ cm}^{-1}$, vibraciones stretching del ciclo aromático piridínico $1590\text{--}1610 \text{ cm}^{-1}$, 1560 cm^{-1} y 1490 cm^{-1} , y por fin, $\nu_{\text{NH}} = 2650 \text{ cm}^{-1}$.

Para el complejo $[\text{PdCl}_4/\text{H}_2 \cdot \text{quinoleína}]$ se encuentran las siguientes bandas, muy agudas y bien separadas: $\nu_{\text{C}=\text{N}}$ a 1640 cm^{-1} , vibraciones stretching del ciclo piridínico 1599 cm^{-1} , 1550 cm^{-1} y 1489 cm^{-1} . La banda $\nu_{\text{N-H}}$ no se encuentra bien separada (2600 cm^{-1}). La banda cuyo interés es mayor, es la banda $\nu_{\text{C}=\text{N}}$. Después de la formación del enlace de hidrógeno, $\text{C}=\text{N} \cdots \text{H} \cdots [\text{PdCl}_4]$ esta banda debe estar desplazada respecto a la quinoleína, ya que los dos electrones del nitrógeno son "proyectados" en la

dirección del átomo de hidrógeno (1640 cm^{-1} en el complejo $/\text{PdCl}_4/\text{H}_2$ Quinoleína). En el caso de los complejos con quinoleína hay que esperar también modificaciones en la posición de las bandas anteriormente mencionadas de las vibraciones típicas "stretching" del ciclo piridínico (Petrov) (8).

Para el complejo $/\text{CuCl}_4/\text{H}_2 \cdot 2$ Quinoleína, encontramos las siguientes bandas: $\nu_{\text{C-N}}$ en 1640 cm^{-1} ; vibraciones stretching del ciclo piridínico en 1590 cm^{-1} , 1510 cm^{-1} , 1491 cm^{-1} y además una banda ancha N-H alrededor de 2690 cm^{-1} . Para el complejo $/\text{AuCl}_4/\text{H}_2 \cdot 2$ Quinoleína, encontramos las bandas C-N en 1632 cm^{-1} ; vibraciones "stretching" del ciclo piridínico 1592 cm^{-1} , 1551 cm^{-1} y 1482 cm^{-1} . La banda N-H (2680 cm^{-1} según Petrov) tampoco está bien aislada (tabla 1).

Según estos datos, parece que el enlace del hidrógeno tendrá una fuerza igual en el caso de los iones CuCl_4^{2-} y que la interacción $[\text{AuCl}_4]^{2-}$ quinoleína H^+ será menos fuerte (la banda C-N estando situada en 1632 cm^{-1} con respecto a 1640 cm^{-1} para el ión $[\text{CuCl}_4]^{2-}$). (Tabla 1).

Tal observación no es sorprendente ya que se espera para los iones bivalentes $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ y $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ una interacción más fuerte con el ión LH^+ (L = quinoleína). Sin embargo, hay que considerar un factor que influye mucho en la realización de un I.H.B. fuerte. Tanto los complejos de quinoleína

205

con $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ y $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ son laminares; en ellos los iones $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ y $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ mantienen su geometría cuadrada plana. La banda Pd Cl en el complejo /Pd Cl_4/H_2 . Quinoleína está situada 325 cm^{-1} , como en el caso de todos los complejos laminares de $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ en los complejos aciculares del $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ (con derivados de metilquinoleína) esta banda está desdoblada y muy desplazada comprobando un cambio drástico en la geometría cuadrada plana del ión PdCl_4^{2-} . Aún más, el complejo /Au Cl_4/H_2 Quinoleína es acicular; las bandas situadas en 420 y 350 cm^{-2} en el ácido tetracloroáurico, (en el cual $[\text{AuCl}_4]^{2-}$ mantiene su geometría cuadrada planar) se transforman por dicho complejo, en una banda única, muy aguda, en 359 cm^{-1} .

Interpretamos entonces, el hecho que la fuerza del enlace de hidrógeno es menor para el ión $[\text{AuCl}_4]$ que para los iones $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ y $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ (cuando $\text{L} = \text{Quinoleína}$) en el sentido que, en este caso, el campo electrónico del anión tiene un papel importante (sería más normal esperar una mayor interacción entre $[\text{MeCl}_4]^{2-}$ y LH^+ que entre $[\text{MeCl}_4]$ y LH^+); y que es la distorsión drástica que sufre el anión $[\text{AuCl}_4]$ (cuadrado planar en el $\text{H}/\text{AuCl}_4/$, eligiendo estructuras aciculares en el complejo /Au Cl_4/H Quinoleína, que determina un menor desplazamiento de la banda) $\text{C}=\text{N}$ (1632 cm^{-1} y por tanto la existencia de un enlace de hidrógeno intermolecular menos fuerte que para los complejos similares con $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ y $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ (Tabla 1).

En el caso de los complejos con isoquinoleína, no conseguimos obtener el complejo del anión $/Au Cl_4/^-$.

Los espectros I.R. de los complejos $/Cu Cl_4/H_2. 2$ Isoquinoleína y $/Pd Cl_4/H_2. 2$ Isoquinoleína no presentan diferencias grandes con las bandas de absorción I.R. del ligando. Para el complejo $/Cu Cl_4/H_2. 2$ Isoquinoleína se encuentran las siguientes bandas: γ C=N en 1640 cm^{-1} , vibraciones "stretching" del anillo piridínico en 1610 cm^{-1} , 1580 cm^{-1} y 1485 cm^{-1} . Para el complejo $/Pd Cl_4/H_2. 2$ Isoquinoleína, dichas bandas se encuentran respectivamente en 1642 cm^{-1} , 1610 cm^{-1} , 1582 cm^{-1} y 1486 cm^{-1} . Como se ve, estas diferencias son insignificantes y hacen muy difícil la apreciación de la fuerza del I.H.B. en estos complejos.

b) Caso de los complejos $/Me Cl_4/H_2. 2L$ (L= piridina y sus derivados)

También en el caso de los complejos de los aniones $[CuCl_4]^{2-}$, $[PdCl_4]^{2-}$, $[AuCl_4]^-$ con piridina y sus derivados utilizamos las mismas bandas que para los complejos con quinoleína y señalados por vez primera por Petrov (8).

Si en la piridina pura, la banda γ C=N "stretching" se encuentra en 1622 cm^{-1} , en los complejos ReO_4/H , Piridina, la banda γ C=N desplazada a mayo-

res frecuencias (1640 cm^{-1} , según Petrov) (8).

Las bandas asignadas a la piridina pura en 1573 , 1572 , 1482 , 1441 cm^{-1} (vibraciones "stretching" del heterociclo) se encuentran en las sales ReO_4/H . Piridina en 1635 , 1605 , 1535 y 1488 cm^{-1} (Petrov) (8).

Todas las observaciones de Petrov (8) se aplican muy bien al caso de los complejos de piridina, que hemos obtenido.

En el caso de los complejos con 2,4 lutidina, dichas bandas son:

$\text{CuCl}_4/\text{H}_2 \cdot 2$ (2,4 lutidina): Banda $\text{C}=\text{N}$ 1655 cm^{-1} , bandas "stretching" del heterociclo en 1622 cm^{-1} , 1510 cm^{-1} , 1470 cm^{-1} .

$\text{PdCl}_4/\text{H}_2 \cdot 2$ (2,4 lutidina): Banda $\text{C}=\text{N}$ 1630 cm^{-1} , bandas "stretching" del heterociclo en 1615 cm^{-1} , 1510 cm^{-1} , 1485 cm^{-1} .

$\text{AuCl}_4/\text{H} \cdot 2$ (2,4 lutidina): Banda $\text{C}=\text{N}$ 1630 cm^{-1} (debil), bandas "stretching" heterociclo 1620 cm^{-1} , 1520 cm^{-1} (debil), 1485 cm^{-1} .

Sin duda, según el desplazamiento de la banda $\text{C}=\text{N}$ (1635 cm en el complejo con $[\text{Pd Cl}_4]^{2-}$ y 1630 cm en los complejos con $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ y $[\text{AuCl}_4]^-$) se puede considerar que, el enlace de hidrógeno es más

fuerte en el complejo $/\text{PdCl}_4/\text{H}_2 \cdot 2(2,4 \text{ lutidina})$ que en los correspondientes con CuCl_4^{-1} y AuCl_4^- .

El hecho que aparentemente la banda $\text{C}\equiv\text{N}$ se encuentra (igualmente en 1630 cm^{-1} en los complejos del anión $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ y $[\text{AuCl}_4]^-$ se puede explicar otra vez como debido a la gran distorsión que sufre el anión $[\text{AuCl}_4]^-$ que pasa desde su estructura cuadrada planar (en HAuCl_4) a una estructura acicular (complejo $/\text{AuCl}_4/\text{H} \cdot 2(2,4 \text{ lutidina})$).

Esta distorsión brutal hace que el enlace de hidrógeno en el complejo con $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ tenga la misma fuerza a pesar de que el último es un anión bivalente. Tanto los complejos $/\text{PdCl}_4/\text{H}_2 \cdot 2(2,4 \text{ lutidina})$ como $/\text{CuCl}_4/\text{H}_2 \cdot 2(2,4 \text{ lutidina})$ poseen estructuras laminares, (como en los iones libres correspondientes cuadrado-planares), en tanto que el complejo $/\text{AuCl}_4/\text{H} \cdot 2(2,4 \text{ lutidina})$ es acicular.

c) Complejos $/\text{MeCl}_4/\text{H}_2 \cdot 2\text{L}$ (L= anilina y Me= Cu^{2+} , Pd^{2+} , Fe^{3+})

En el caso de los complejos con anilina y sus derivados conseguimos sintetizar (como veremos en el capítulo siguiente) sólo complejos del anión $[\text{CuCl}_4]^{2-}$, $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ y $[\text{FeCl}_4]^-$. Con el anión $[\text{AuCl}_4]^-$ y $[\text{PtCl}_6]^{2-}$, no conseguimos sintetizarlos. Petrov (18) había indicado para los complejos $/\text{ReO}_4/\text{H}$. Anilina, que las siguientes bandas son características

para el grupo $-\text{NH}_3^+$: νNH_3^+ asimétrico, una banda ancha alrededor de 3000 cm^{-1} ; νNH_3^+ simétrico, una banda aguda alrededor 2600 cm^{-1} ; una banda δNH_3^+ (deformación) alrededor del 1570 cm^{-1} ; la banda encontrada alrededor de 1200 cm^{-1} es $\nu \text{C-N}$, de la vibración "stretching" (se encuentra en 1270 cm^{-1} en anilina pura). En cuanto a las vibraciones "stretching" del ciclo bencénico ($1591, 1485, 1445 \text{ cm}^{-1}$) se encuentran poco modificadas en los complejos respecto a la anilina pura (8).

Para nuestros complejos $/\text{MeCl}_4/\text{H}_2 \cdot 2$ Anilina ($\text{Me} = \text{Cu}^{2+}, \text{Pd}^{2+}, \text{Fe}^{3+}$) encontramos las siguientes bandas I.R.:

$/\text{CuCl}_4/\text{H}_2 \cdot 2$ Anilina: νNH_3^+ asim en $2940-3040 \text{ cm}^{-1}$ (ancha), νNH_3^+ sim en 2480 cm^{-1} δNH_3^+ en 1550 cm^{-1} ; las bandas "stretching" del ciclo bencénico se encuentran en $1600 \text{ cm}^{-1}, 1492 \text{ cm}^{-1}, 1470 \text{ cm}^{-1}$.
 $/\text{PdCl}_4/\text{H}_2 \cdot 2$ Anilina: νNH_3^+ en $2870-3000 \text{ cm}^{-1}$; νNH_3^+ sim. en 2580 cm^{-1} hombro, de la δNH_3^+ en 1560 cm^{-1} ; las bandas "stretching" del ciclo bencénico en $1600 \text{ cm}^{-1}, 1495 \text{ cm}^{-1}, 1460 \text{ cm}^{-1}$.

Por lo tanto, es la banda de deformación δNH_3^+ (situada en 1560 cm^{-1} en el complejo $/\text{PdCl}_4/\text{H}_2 \cdot 2$ Anilina respecto al 1570 cm^{-1} en el complejo $\text{CuCl}_4/\text{H}_2 \cdot 2$ anilina) la que hace pensar que el enlace de hidrógeno intermolecular debe ser más fuerte en el complejo de anilina con $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ respecto al del anión $[\text{CuCl}_4]^{2-}$. La banda νNH_3^+ sim no es de gran

utilidad en este caso, en el cual intentamos ver las diferencias inducidas por el anión $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ y $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ en las bandas de la anilina (está situada en 2580 cm^{-1}).

El complejo $[\text{FeCl}_4]/\text{H}_2 \cdot 2 \text{ anilina}$ es el único obtenido por nosotros con el ión $[\text{FeCl}_4]^-$ (se presenta en una estructura aparentemente laminar como en el caso de los correspondientes complejos con $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ y $[\text{CuCl}_4]^{2-}$). $[\text{FeCl}_4]/\text{H}_2 \cdot 2 \text{ anilina} \cdot \text{NH}_3^+$ asim = $2820 - 2960 \text{ cm}^{-1}$, NH_3^+ sim = 2590 cm^{-1} , NH_3^+ = 1570 cm^{-1} , vibraciones "stretching" del ciclo bencénico en 1610 cm^{-1} , 1402 cm^{-1} , 1470 cm^{-1} (muy débil, hombro) (tabla 3).

TABLA 1**ESPECTROS I.R. DE LOS COMPLEJOS $(MeCl_4)H_2 \cdot 2L$** **(L = quinolesina) (cm^{-1}) L_1 = isquinolesina**

Complejo	ν C=N	Vibraciones Stretching del ciclo	ν N-H
$(PdCl_4)H_2 \cdot 2L$	1640	1599, 1550, 1489	2600
$(CuCl_4)H_2 \cdot 2L$	1640	1590, 1510, 1490	2690
$(AuCl_4)H_2 \cdot 2L$	1632	1592, 1551, 1482	2600
$(CuCl_4)H_2 \cdot 2L$	1640	1610, 1580, 1485	
$(PdCl_4)H_2 \cdot 2L$	1642	1610, 1582, 1486	

212

TABLA 2ESPECTROS I.R. DE LOS COMPLEJOS $(\text{MeCl}_4)_2 \cdot 2\text{L}$ (L= derivado de piridina) (cm^{-1})

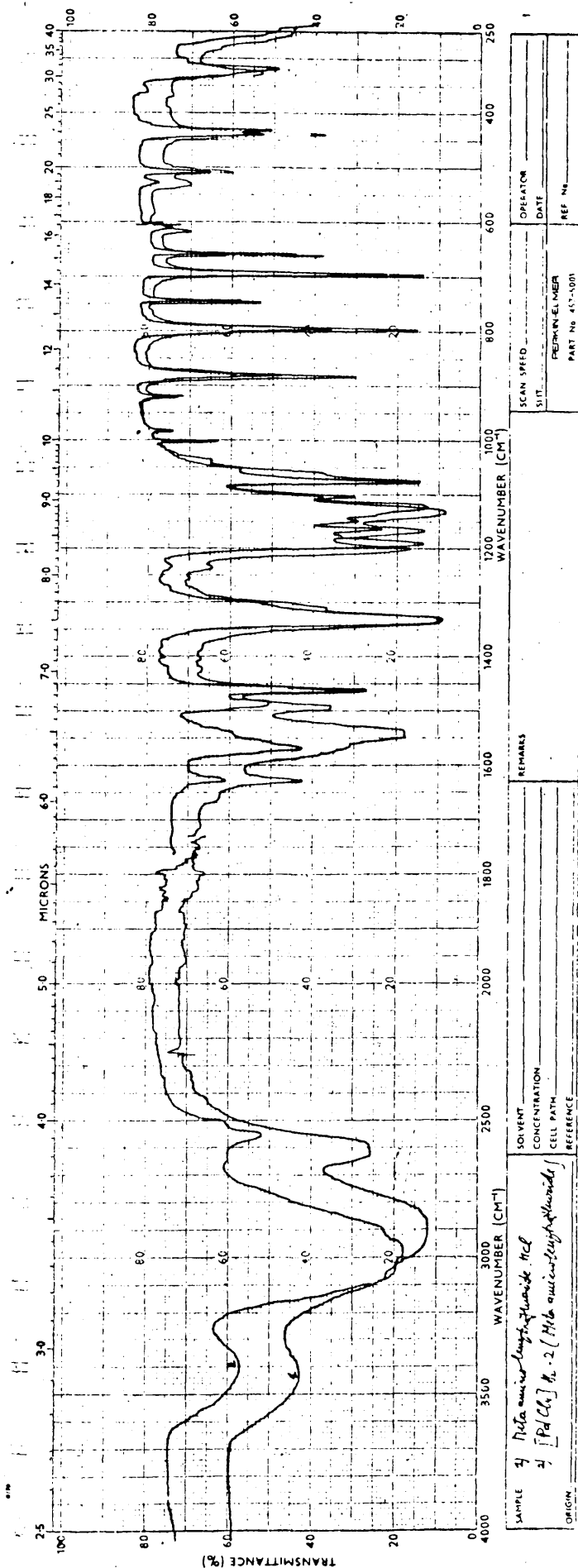
Complejo	ν C=N	Bandas Stretching del heterociclo
$(\text{CuCl}_4)_2 \cdot 2(2,4 \text{ lutidina})$	1655	1622, 1510, 1470
$(\text{PdCl}_4)_2 \cdot 2(2,4 \text{ lutidina})$	1630	1615, 1510, 1485
$(\text{AuCl}_4)_2 \cdot 2(2,4 \text{ lutidina})$	1630	1620, 1520, 1485

213

TABLA 3ESPECTROS I.R. DE LOS COMPLEJOS $(\text{MeCl}_4)_2 \cdot 2\text{L}$ (L= anilina, cm^{-1})

Complejo	Vibr. Stretching anillo	γNH_3^+ asim.	νNH_3^+ sim.	$\nu \text{C-N}$	δNH_3^+
$(\text{CuCl}_4)_2 \cdot 2\text{L}$	1600, 1492, 1470	2940-3040	2580	1200	1550
$(\text{PdCl}_4)_2 \cdot 2\text{L}$	1600, 1495, 1460	2870-3000	2580	1200	1560
$(\text{FeCl}_4)_2 \cdot 2\text{L}$	1610, 1402, 1470	2820-2960	2590	1270	1570

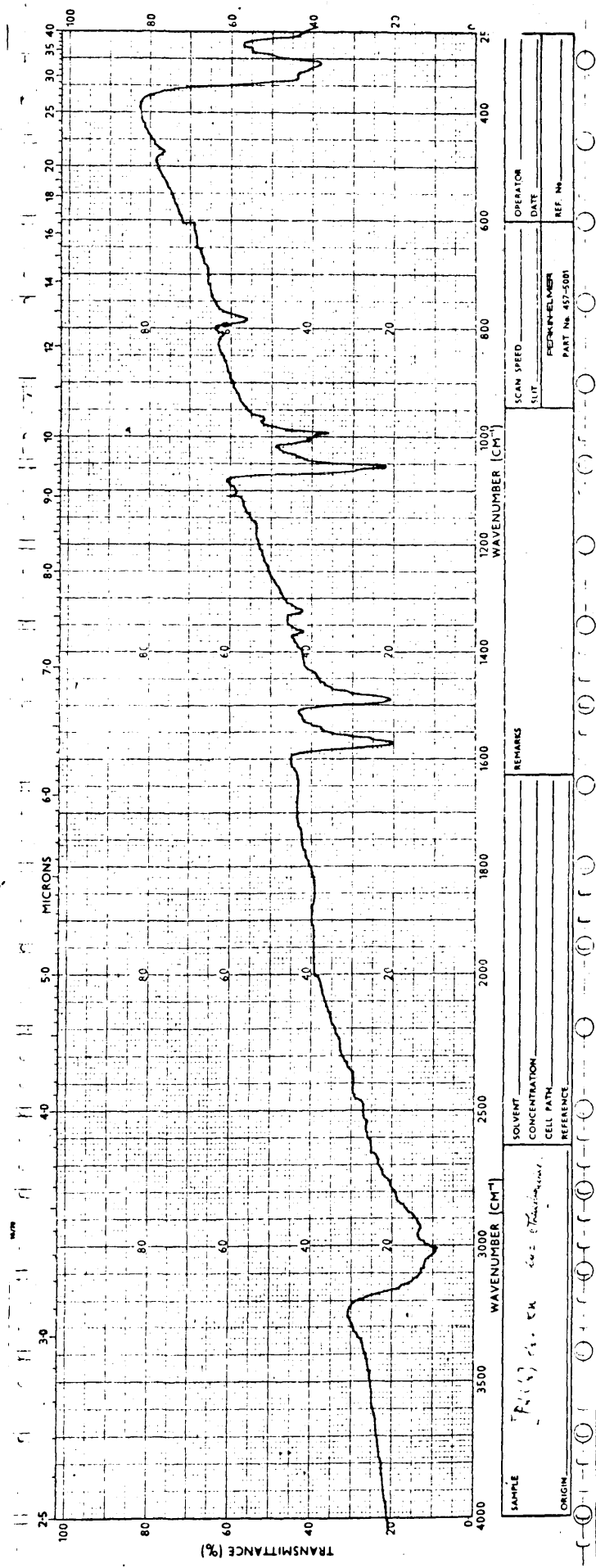
214



SAMPLE 1) Nitro amino long phoside. HCl		REMARKS	
2) [Pd Cl ₂] n. 2 (Hib amino long phoside)			
ORIGIN			
SOLVENT		SCAN SPEED	
CONCENTRATION		SIT	
CELL PATH		PREPARED BY	
REFERENCE		PART No 477-5001	
		OPERATOR	
		DATE	
		REF No	

GRAFICO Nº 1

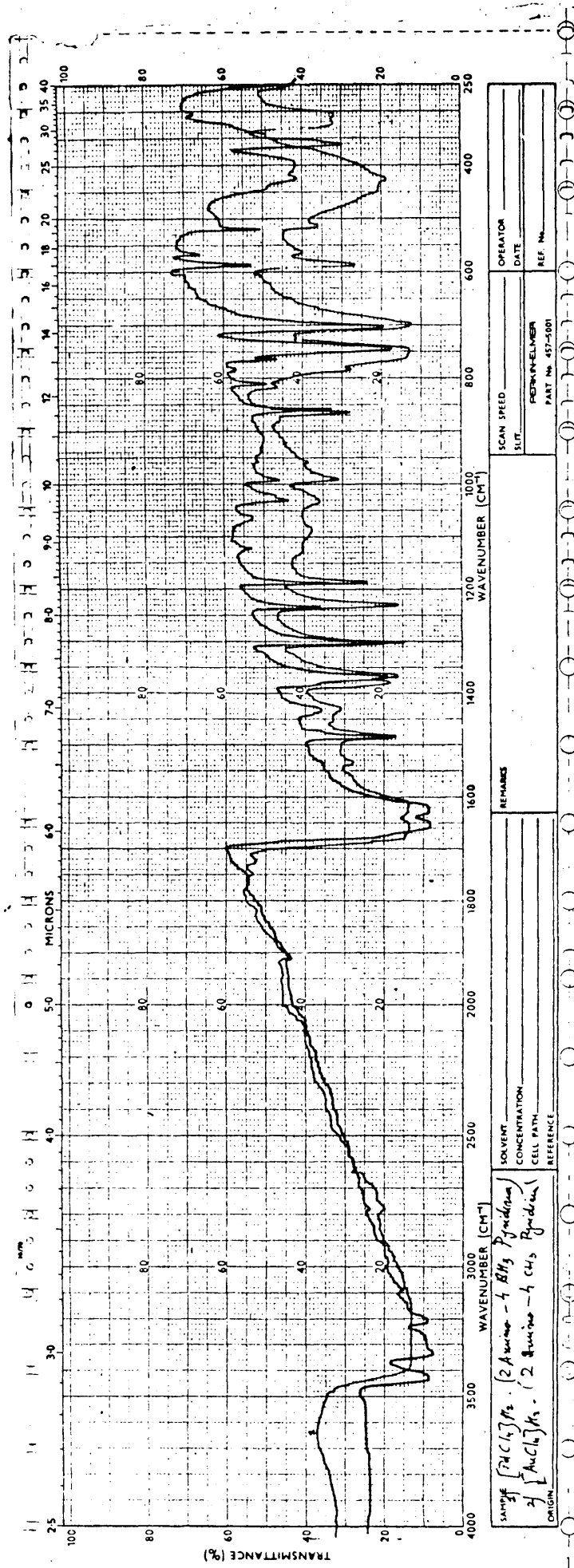
215



SAMPLE	SOLVENT	CONCENTRATION	CELL PATH	REFERENCE	REMARKS	SCAN SPEED	OPERATOR
						SPLIT	DATE
ORIGIN						PERFORMER	REF. NO.
PART No. 457-5001							

GRÁFICO Nº 2

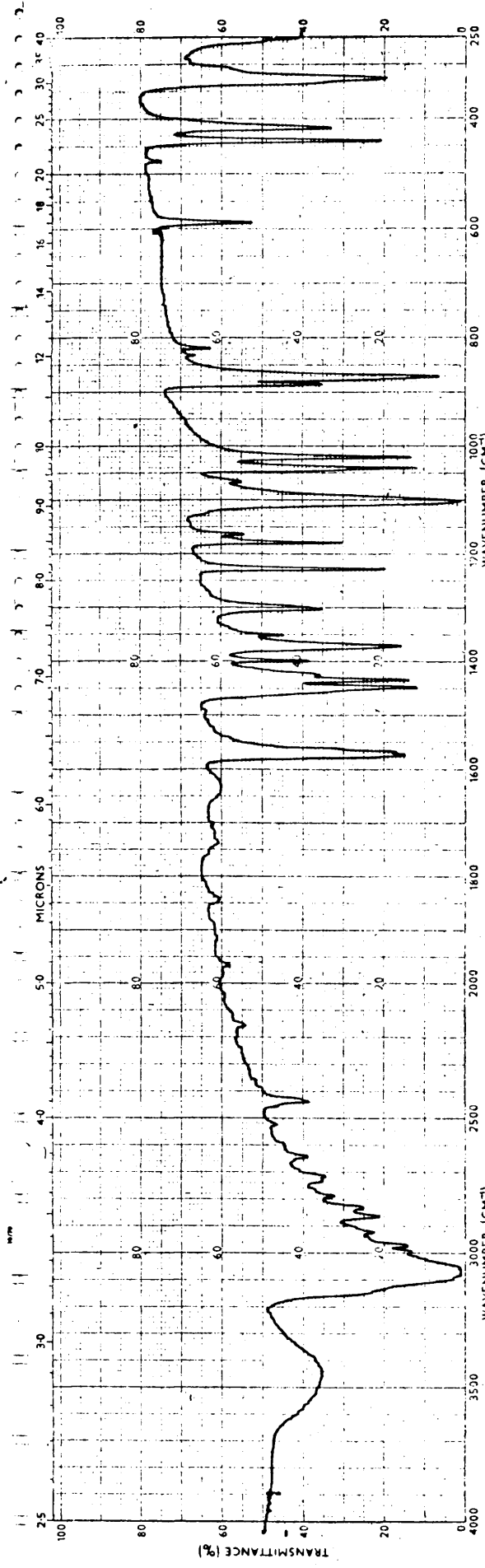
216



SAMPLE $[PtCl_2]_2$ (2 Amino - 4 Et_3 Pyridine) 2 $[AuCl_2]_2$ (2 Amino - 4 Et_3 Pyridine)		SOLVENT CONCENTRATION CELL PATH REFERENCE		REMARKS		SCAN SPEED SLIT FOCUS/NUMBER PART No 457-5001		OPERATOR DATE REF. No.	
---	--	--	--	---------	--	--	--	------------------------------	--

GRAFICO No 3

217



SAMPLE	[C_6H_5] H_2 C_6H_5 = C_6H_5 + H_2	SOLVENT	CONCENTRATION	CELL PATH	REFERENCE	REMARKS	SCAN SPEED	OPERATOR
							SLIT	DATE
ORIGIN							PERMANENT	REF No
							PART No 457-5001	

GRAFICO Nº 4

219

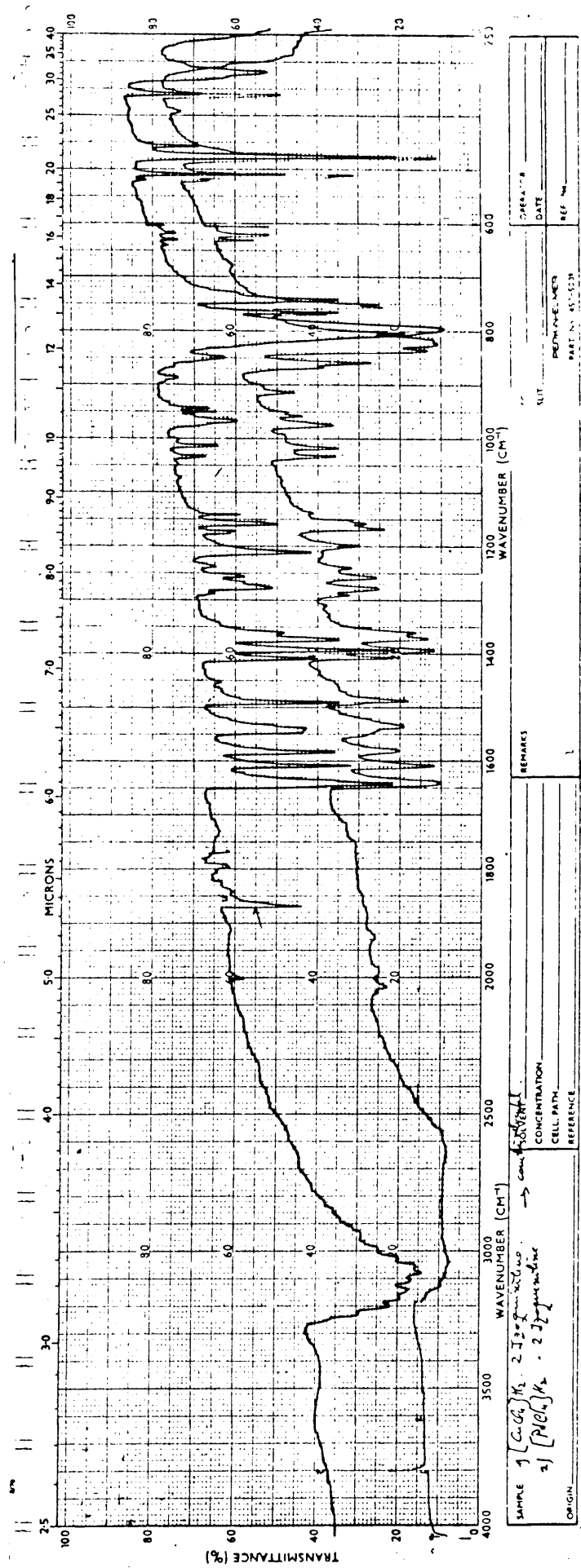
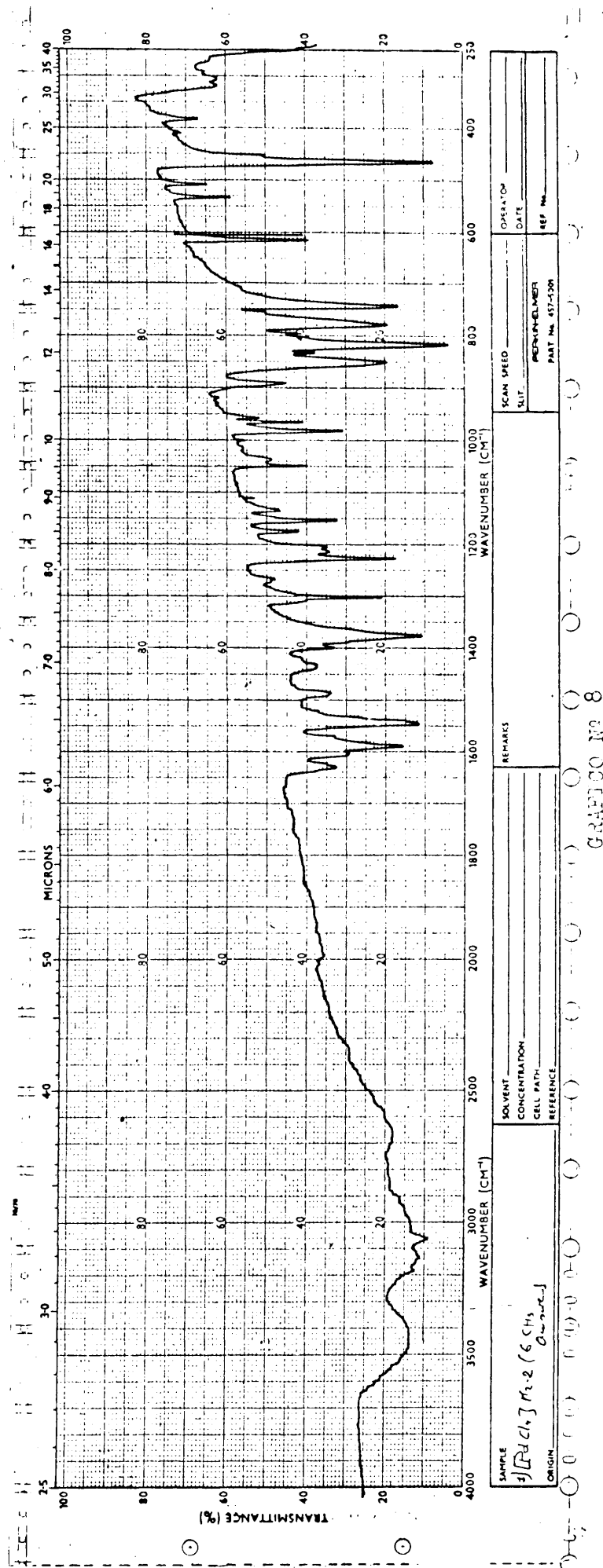


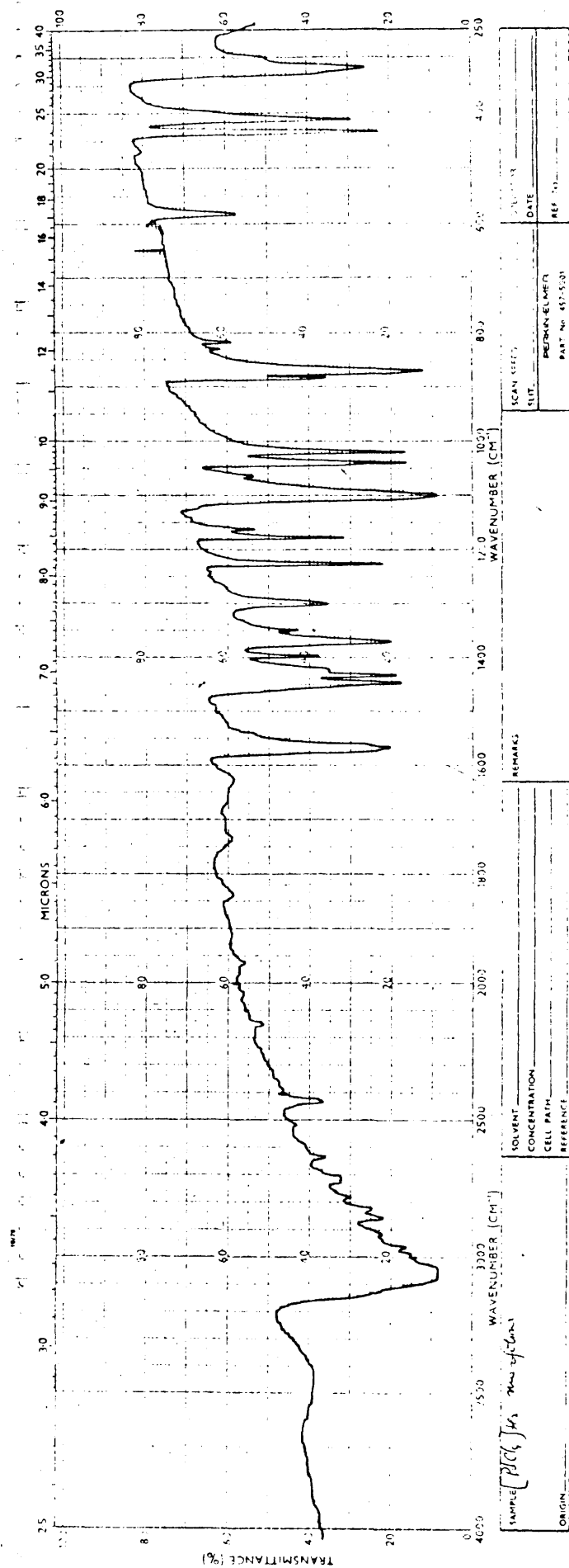
GRAFICO Nº 6



SAMPLE	SOLVENT	REMARKS	SCAN SPEED	OPERATOR
	CONCENTRATION		SLIT	DATE
ORIGIN	CELL PATH		WAVENUMBER	REF. NO.
[PdCl ₂] n·2 H ₂ O (6 CH ₃ O ₂ N ₂)			PART No. 457-1300	

GRAPHIC No 8

2.21



GRATICO No 9

222

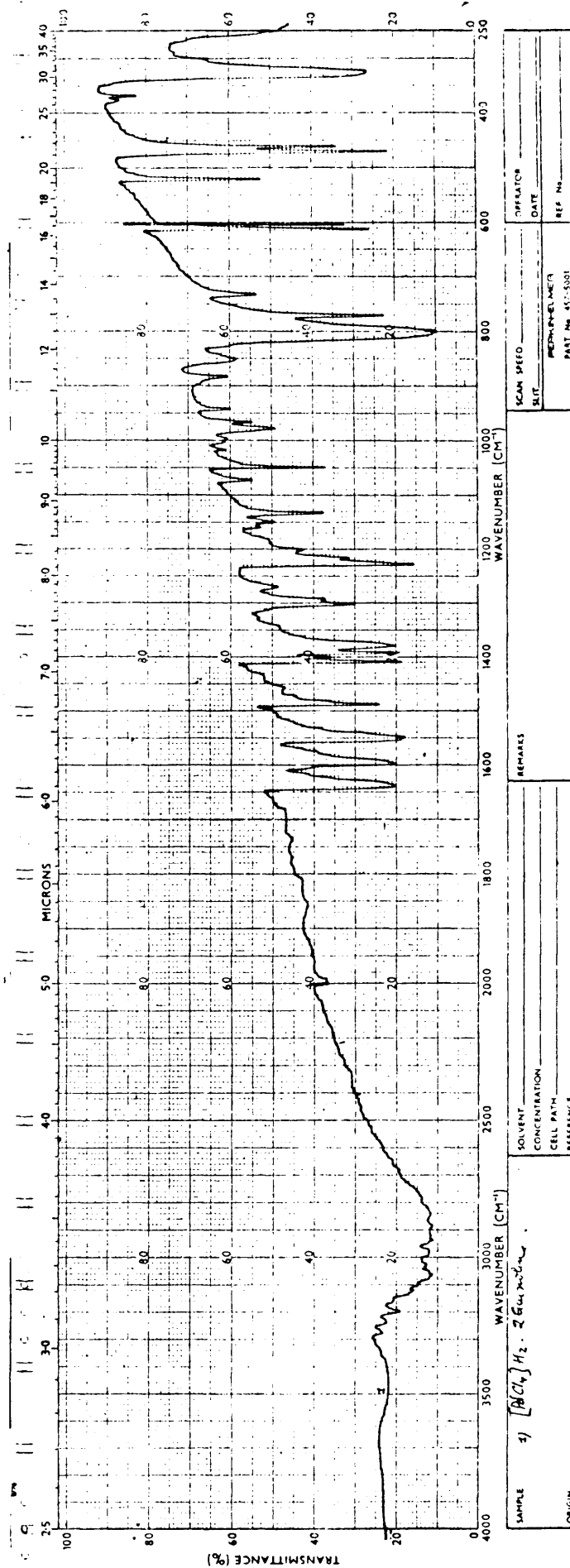
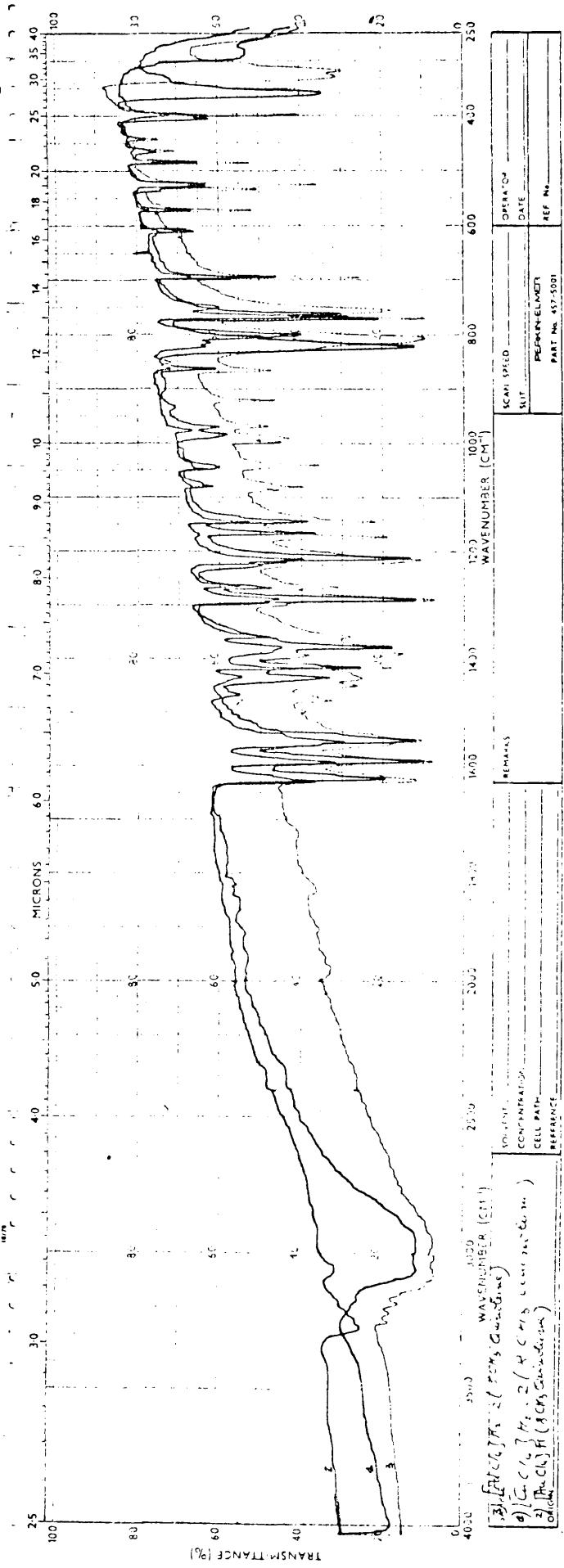


GRAFICO Nº 11

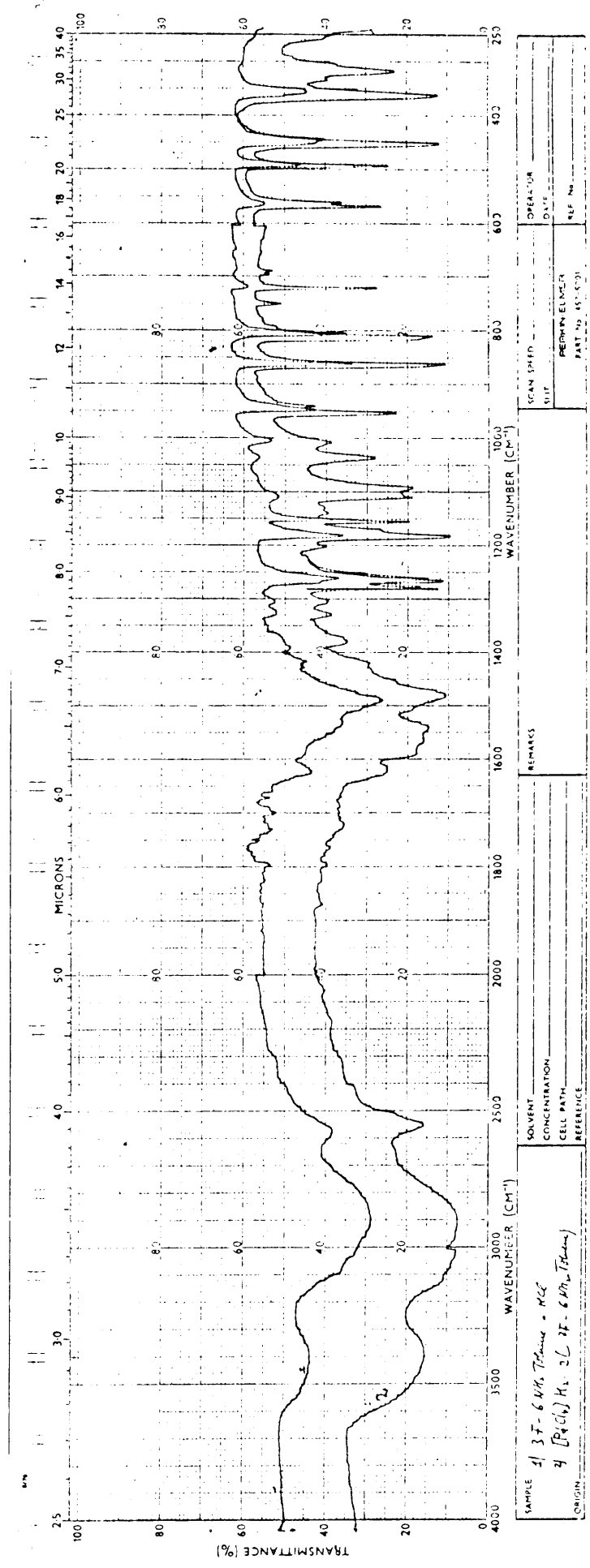
SAMPLE	4) $[AlCl_3]H_2 - 2 C_{6H_5}NO_2$	SOLVENT	CONCENTRATION	CELL PATH	REFERENCE	REMARKS	SCAN SPEED	OPERATOR
							SPLIT	DATE
ORIGIN							WAVENUMBER	REP. NO.
							PART No. 457-5001	

7.23



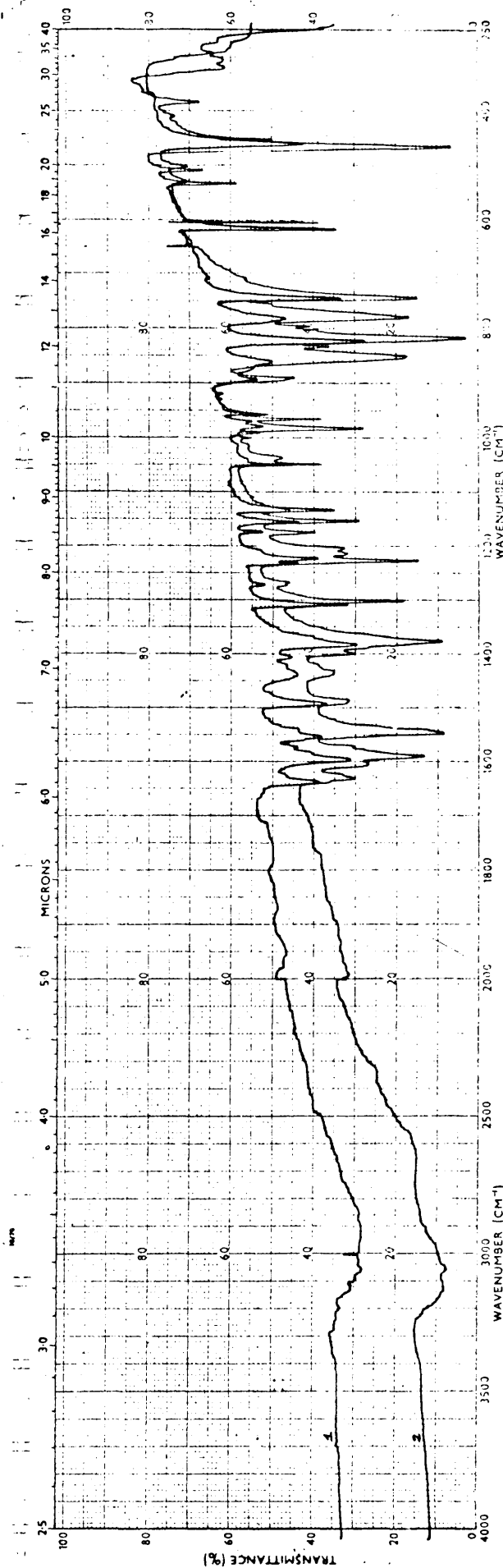
GRAMICO Nº 12

1772



SAMPLE 1) 3F-64Hs. Thinner - HCl		SCAN SPEED		OPERATOR	
2) [P.O.] H ₂ 2L 2F-64Hs. Thinner		5117		D.L.V.	
ORIGIN		PREPARED BY		SELF NO.	
CONCENTRATION		PART NO. 151-4520			
CELL PATH					
REFERENCE					
REMARKS					

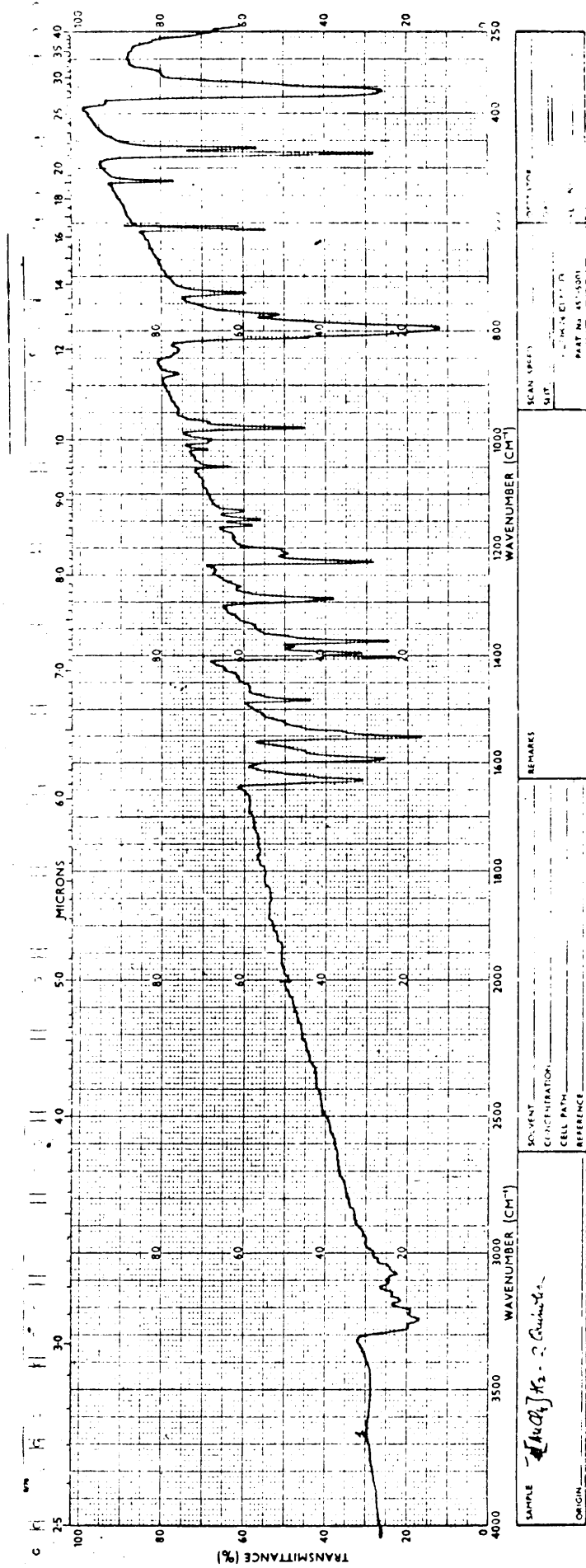
GRAFICO Nº 13



SAMPLE	1) $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr} \cdot 2$ (6 Methyl Benzene)		REMARKS	SCAN SPEED	OPERATOR
	2) $\text{PhCl} \cdot 2$ (6 Methyl Benzene)				
ORIGIN	SOLVENT	CONCENTRATION	CELL PATH	SLIP	DATE
	REFERENCE			REF. NO.	REF. NO.

GRAFICO Nº 14

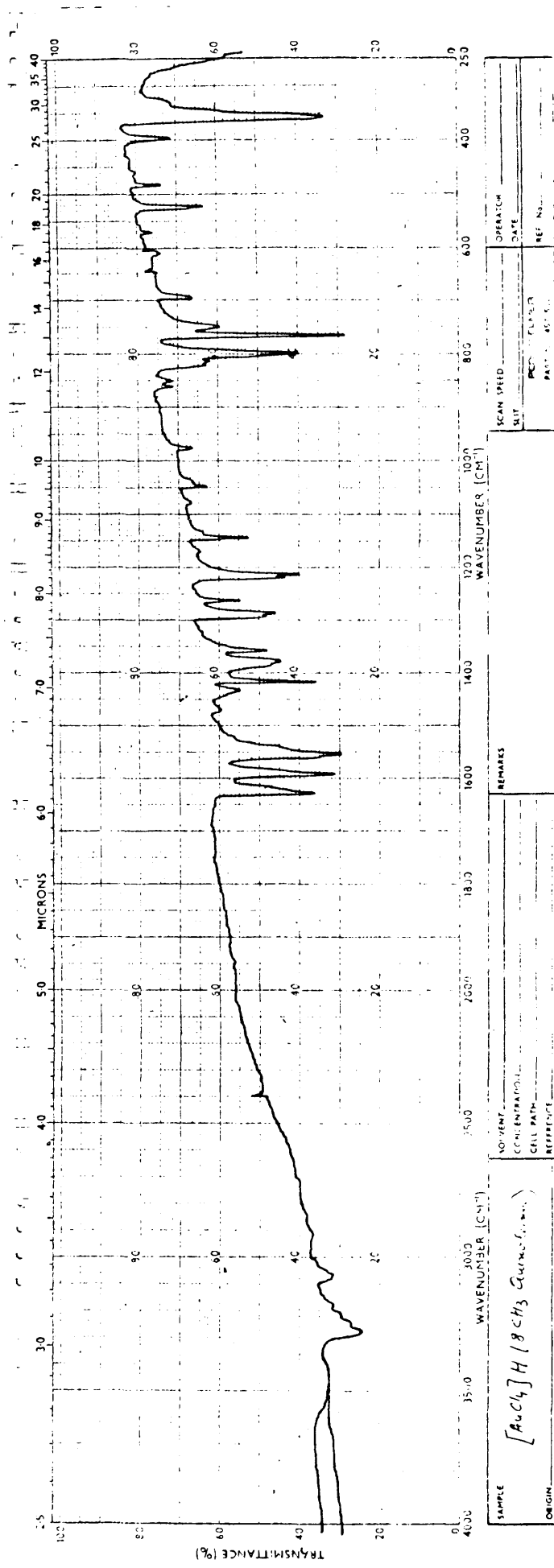
226



GRAPHIC No 15

SAMPLE	SOLVENT	CONCENTRATION	CELL PATH	REFERENCE	REMARKS	SCAN (SPE)	DATE
						UNIT	TIME
1. <i>AcOH</i> 2. <i>Acetone</i>						PART No 45-1501	

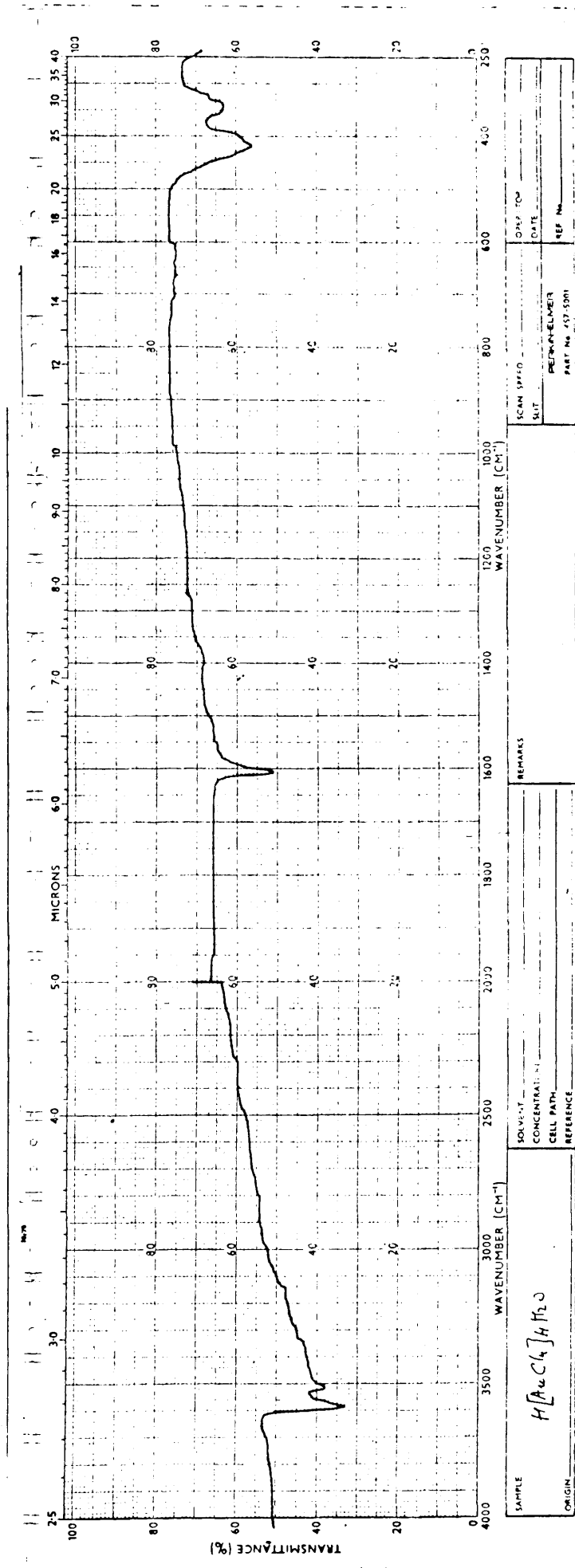
1.2.1



SAMPLE		[AcCl] ₄ H ₁₈ CH ₃ Quinone	
ORIGIN			
SOLVENT			
CONCENTRATION			
CELL PATH			
REFERENCE			
REMARKS			
SCAN SPEED	OPERATION	DATE	REF. NO.
SPLIT	DATE		
PROG. CLASS	PART	45	

GRAFICO Nº 16

118



GRATION NO 17

779

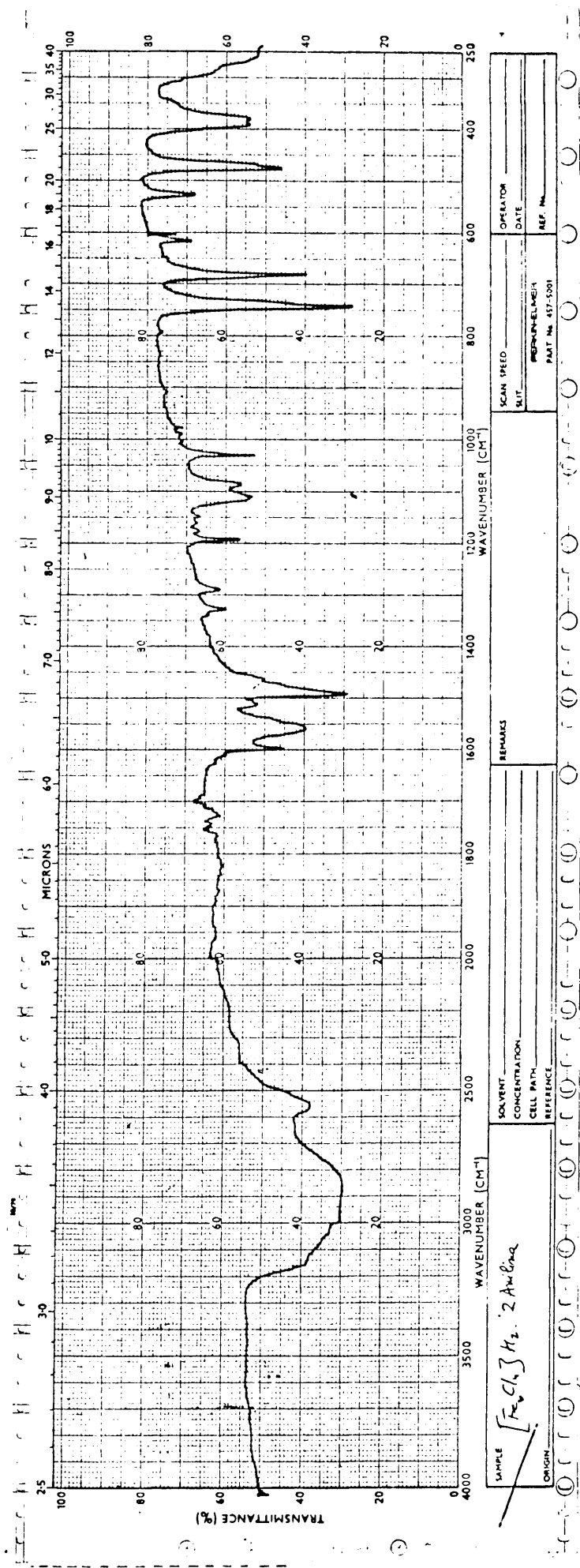


GRAFICO Nº 18

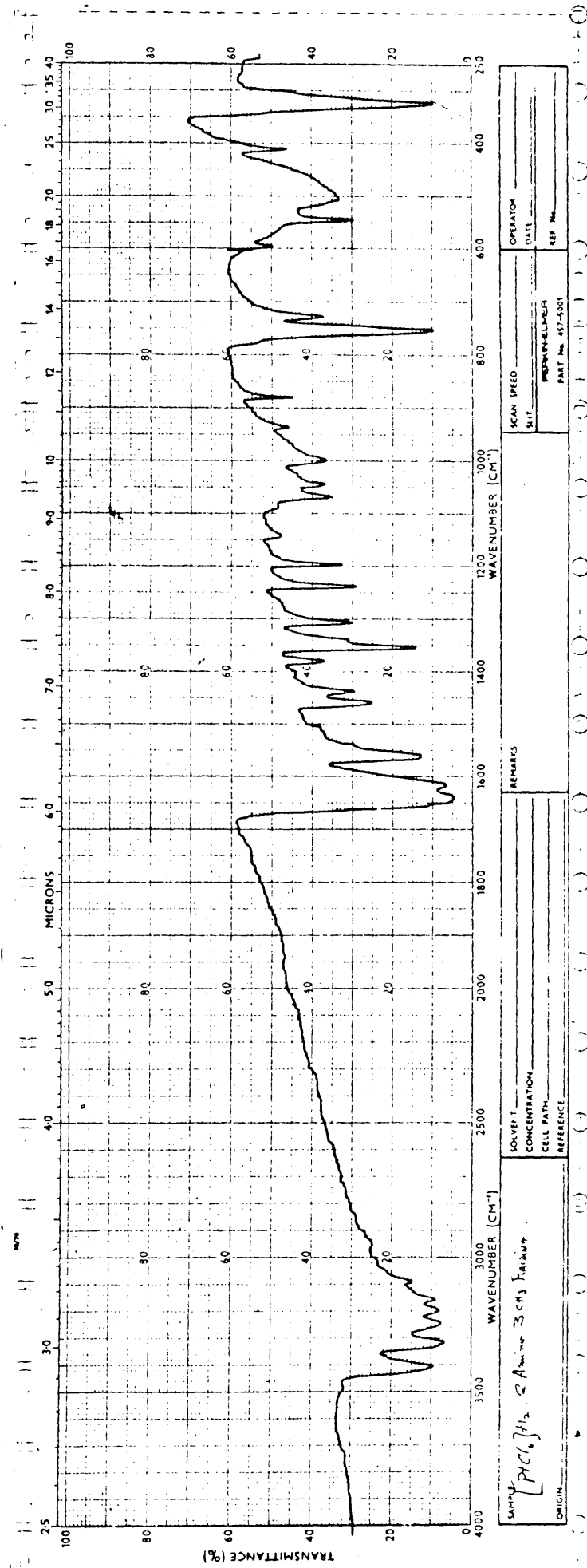


GRÁFICO Nº 19

961

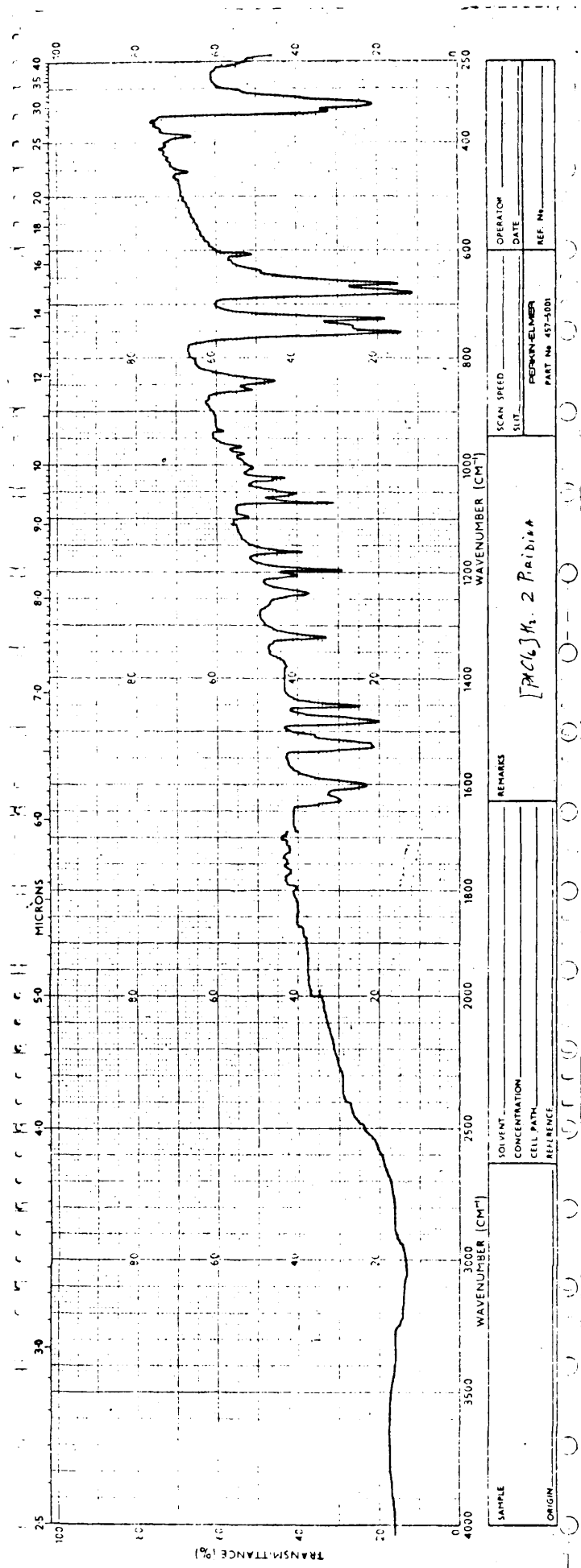
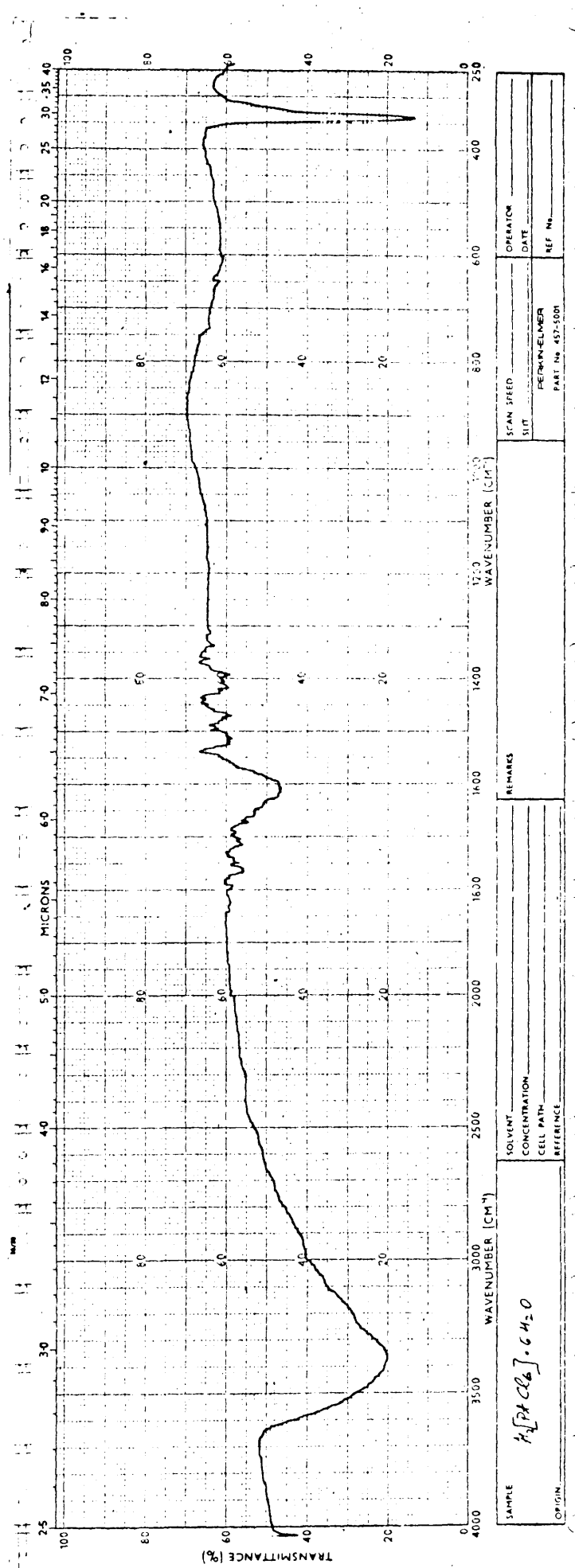


GRAFICO Nº 20

252



SAMPLE	SOLVENT	CONCENTRATION	CELL PATH	REFERENCE	REMARKS	SCAN SPEED	OPERATION
						SPLIT	DATE
ORIGIN	$H_2[PtCl_6] \cdot CH_2O$				PERFORMER	REF. NO.	
				PART NO. 437-5000			

GRAFICO Nº 21

234

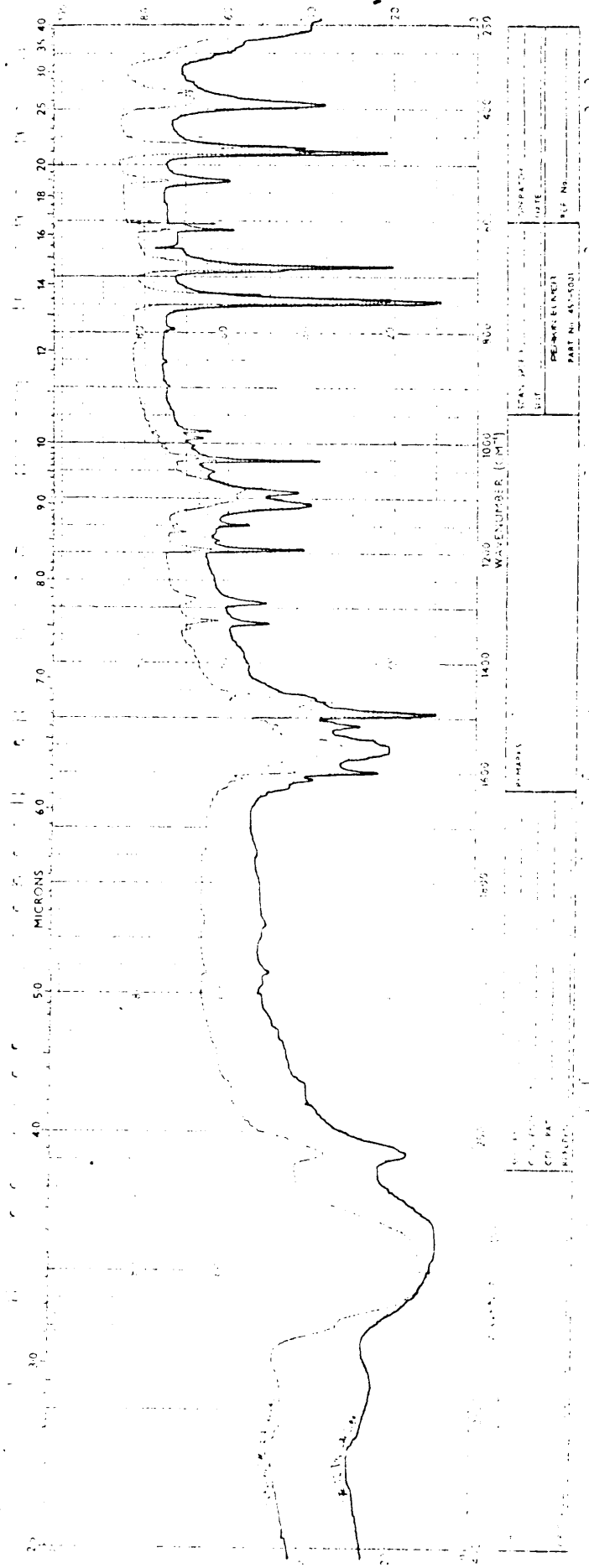


GRÁFICO Nº 24

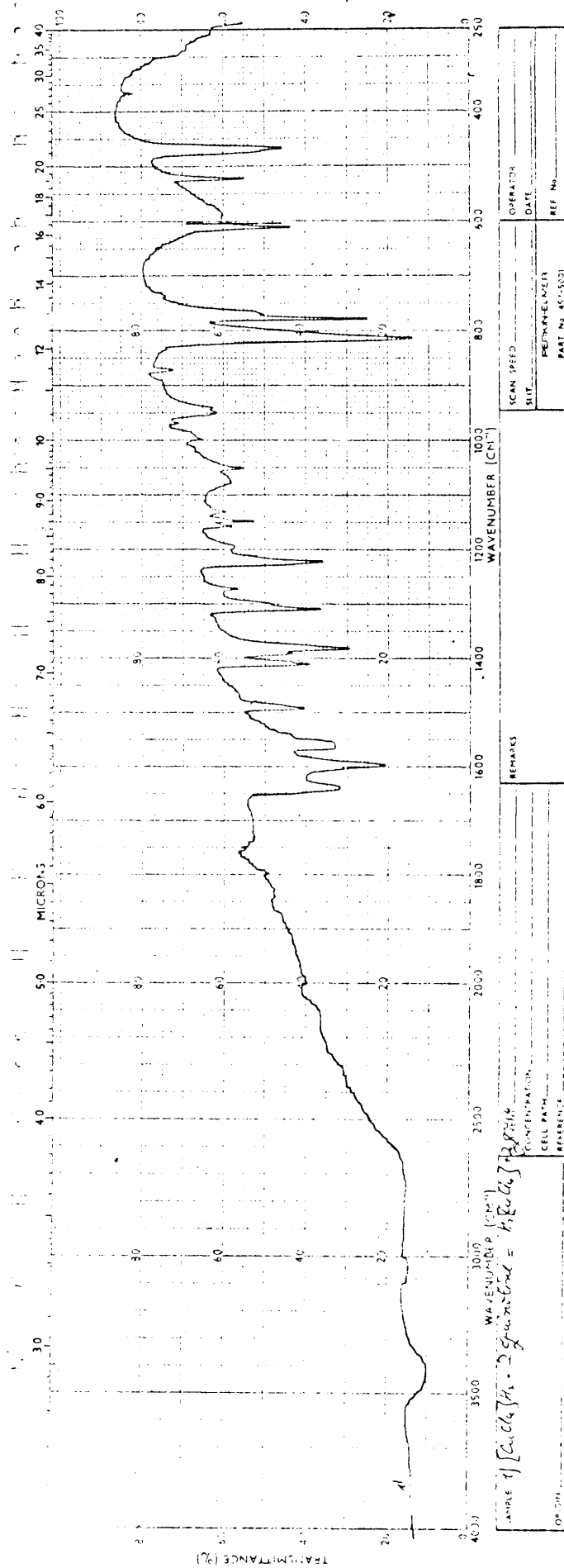
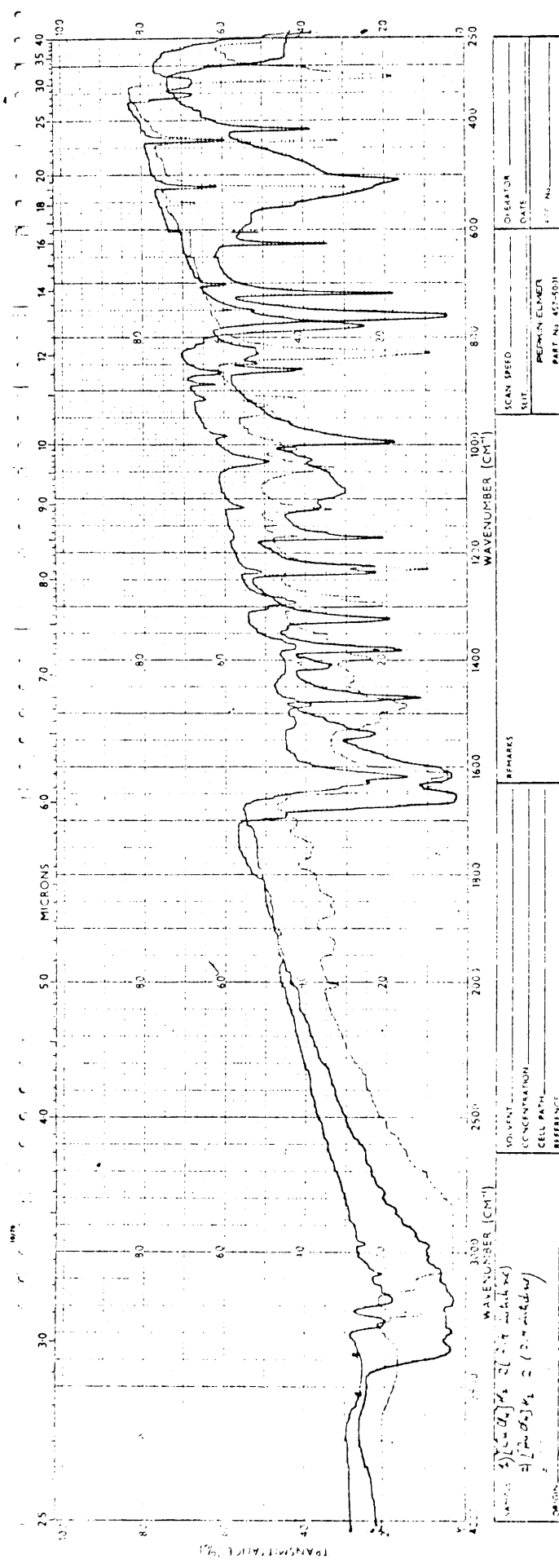


GRAFICO Nº 25

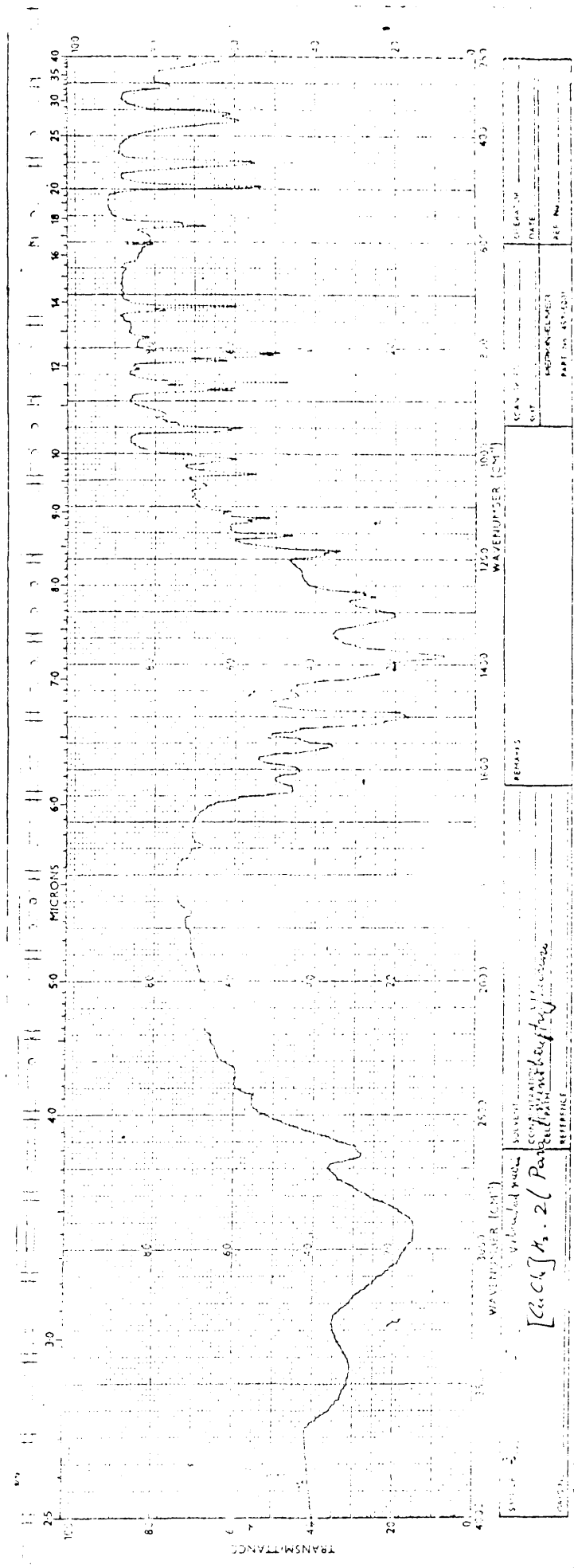
226



NAME: 5) $(C_6H_5)_2C=CH_2$ (2.4 ml. benzene)		SCAN SPEED: _____		ORIGINATOR: _____	
CONCENTRATION: _____		SLIT: _____		DATE: _____	
CELL PATH: _____		PURITY: _____		REF. NO.: _____	
REFERENCE: _____		REMARKS: _____			

GRAFICO Nº 26

2, 2, 2



GRAPHIC No 27

LEYENDAS GRAFICOS CAPITULO III. ESPECTROS I.R.

1) Grafico 1

a) Meta-Aminobencentrifluoruro .HCl

b) Meta-Aminobencentrifluoruro) $2 H_2 [CuCl_4]$

2) Grafico 2

$PdCl_4 H_2$.Etilenediamina

3) Grafico 3

a) $PdCl_4 H_2$.2 (2 Amino-Metil Piridina)

b) $AuCl_4 H_2$ (2 Amino-Metil Piridina)

4) Grafico 4

$PdCl_4 H_2$.2 (Morfolina)

5) Grafico 5

a) $PdCl_4 H_2$.2 (8 Metil Quinoleina)

b) $PdCl_4 H_2$.2 (6 Metil Quinoleina)

6) Grafico 6

a) $CuCl_4 H_2$.2 Iso-Quinoleina

b) $PdCl_4 H_2$.2 Iso-Quinoleina

7) Grafico 7

a) $PdCl_4 H_2$.2 Anilina

b) Anilina.HCl

8) Grafico 8

$PdCl_4 H_2$.2 (6 Metil Quinoleina)

10) Grafico 10

$PdCl_4 H_2$.2 Iso-Quinoleina

11) Grafico 11

a) $PdCl_4 H_2$.2 (8 Metil Quinoleina)

b) $AuCl_4 H_2$ (Metil Quinoleina)

c) $CuCl_4 H_2$.2 (8 Metil Quinoleina)

13) Gráfico 13

a) $3F-6NH_2$ -Tolueno HCL

b) $/PdCl_4 / H_2 \cdot 2$ ($3F-6NH_2$ -Tolueno)

14) Gráfico 14

a) $/ CuCl_4 / H_2 \cdot 2$ (6 Metil-Quinoleína)

b) $/ PdCl_4 / H_2 \cdot 2$ (6 Metil-Quinoleína)

15) Gráfico 15

$/ AuCl_4 / H$ -Quinoleína

16) Gráfico 16

$/ AuCl_4 / H$. (8 Metil Quinoleína)

17) Gráfico 17

H . $/ AuCl_4 / .H_2O$

18) Gráfico 18

$/ FeCl_4 / H_2 \cdot 2$ Anilina

19) Gráfico 19

$/ PtCl_4 / H_2 \cdot 2$ Amino-5 CH_3 Piridina

20) Gráfico 20

$/ PtCl_6 / H_2 \cdot 2$ Piridina

21) Gráfico 21

$H_2 / PtCl_6 / .6H_2O$

22) Gráfico 22

$/ CuCl_4 / H_2 \cdot 2$ (2,4,6 Metil Piridina según Spacu)

23) Gráfico 23

- idem- según nuestro método

24) Gráfico 24

a) $/ CuCl_4 / H_2 \cdot 2$ Anilina

b) $/ FeCl_4 / H$. 2 Anilina

25) Gráfico 25

/ CuCl_4 / H_2 .2 Quinoleina (según nuestro método)

26) Gráfico 26

/ CuCl_4 / H_2 .2 (2,4 Iutidina)

/ PdCl_4 / H_2 .2 (2,4 Iutidina)

27) Gráfico 27

/ CuCl_4 / H_2 .2 (Para-Aminobencentrifluoruro)

244

CAPITULO IV

ESTUDIO CON RAYOS X DE LOS COMPLEJOS (CuCl₄)

H₂. 2L (L= derivado de anilina y quinoleína)

1.- Introducción Bibliográfica:

El estudio con rayos X, de los varios complejos que contienen el anión (Cu Cl₄²⁻), fue impulsado por las observaciones hechas por R.D. Willet en cuanto al fenómeno de "termocromicidad" de los cristales de varios complejos entre aminas alifáticas y el anión (Cu Cl₄²⁻) (1).

Las determinaciones de estructura tridimensional, realizadas por Willet para el complejo (Cu Cl₄) (NH₃-C₂H₅)₂ indican que el ión planar (Cu Cl₄²⁻) existe como tal, tanto en las láminas verdes del mencionado complejo (2), como en la sal (NH₄)₂(Cu Cl₄).

Britkowska y Peri-Keshets (3) indican la existencia del ión (Cu Cl₄²⁻) en Pt (NH₃)₄ (Cu Cl₄).

Los enlaces independientes Cu-Cl son de 2,277 ± 0,004 Å y 2,295 ± 0,004 Å, en tanto que el ángulo Cl (1)-Cu-Cl(2) es de 90,0 ± 0,3°. La estructura está constituida por láminas del anión planar [Cu Cl₄²⁻] entre las cuales se coloca la molécula protonada de

una amina alifática (2). Se adquiere una distribución (4-2) octaédrica, distorsionada, con ayuda de los dos átomos de cloro, del grupo $[\text{Cu Cl}_4]^{2-}$ vecino.

Los dos átomos adicionales de cloro están en posición perpendicular al plano del Cu Cl_4^{2-} ($90,3 \pm 0,3^\circ$) y a una distancia de $2,973 \pm 0,005 \text{ \AA}$. El plano de estos iones es aproximadamente perpendicular a la lámina (parecida a una página de papel) del complejo (2).

Cada Cu-Cl (1) se encuentra con $7,3^\circ$ fuera del eje -a, en tanto que cada Cu-Cl (2) se encuentra con $5,1^\circ$ fuera del plano yz.

Para los complejos $(\text{R-NH}_3)^+ (\text{Cu Cl}_4)$, donde R-NH_2 = una amina alifática, ocurre, en comparación con el complejo $(\text{NH}_4)_2 (\text{Cu Cl}_4)$, una disminución en el tamaño de los enlaces ecuatoriales cobre-cloro (cuatro enlaces) y una extensión grande en la longitud de los dos enlaces axiales cobre-cloro. Estas variaciones son, del orden de $0,02 - 0,05 \text{ \AA}$ (para los enlaces ecuatoriales) y de $2,79 - 2,97 \text{ \AA}$ para los enlaces axiales (4).

Tomando ahora en cuenta que la estabilidad de estos complejos está relacionada con un enlace fuerte de hidrógeno $\text{N-H}\dots\text{Cl}$, las variaciones en la longitud de los enlaces Cu-Cl reflejan directamente la dependencia de estos enlaces de hidrógeno, de la carga electrónica del nitrógeno.

Por otra parte, Willet y Rundle (4) determinan que el enlace corto Cu-Cl cubre una región entre 2,25 - 2,34 Å, y el enlace grande Cu-Cl tiene una distancia que oscila alrededor de 2,64 Å, en $\text{Cu}_5\text{Cl}_{10}(\text{C}_3\text{H}_7\text{OH})_2$ y hasta 3,18 Å en $\text{Cu}_3\text{Cl}_6(\text{CH}_3\text{CN})_2$.

Si el radio de Van der Waals es de 1,8 Å para el átomo de cloro, y si es presumible un valor de 2,3 Å para la longitud de los cuatro enlaces Cu-Cl en el plano ecuatorial, entonces la distancia axial es de 2,77 Å (si esta distancia está determinada por los contactos Van der Waals entre los átomos de cloro).

Este hecho, indica, sin embargo, que el ión (CuCl_4^{2-}) (como existe en estos complejos) puede ser considerado como unas especies discretas con la coordinación 5-6, determinada por las interacciones iónicas y Van der Waals. Este punto de vista, concuerda con el hecho que en el complejo $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2\text{CuCl}_3$ (donde cada átomo de cloro adquiere una configuración cuadrado-piramidal), cuatro átomos de cloro están a una distancia de 2,25-2,33 Å y el quinto átomo está centrado a unos 2,73 Å (5).

En cuanto a la posición del átomo de nitrógeno, R.D. Willet (2) indica que este átomo está en contacto íntimo con uno de los átomos de cloro, en el plano yz (3,05 Å \pm 0,0 Å) en tanto que, con los otros 7 átomos de cloro, el contacto es más débil (3,26 hasta 4,16 Å).

Los ocho átomos de cloro forman un hueco en el cual está situado el átomo de nitrógeno.

La distancia corta N-Cl, indica la presencia de un enlace fuerte de hidrógeno N-H....Cl. El ángulo Cl (2)-N-C(1) y Cl(2)-N-C(1) se asemejan mucho al ángulo de 109° esperado por un enlace de hidrógeno N-H ...Cl lineal (2).

Todos estos compuestos $(R-NH_3^+)_2 (Cu Cl_4)$ donde $R-NH_2$ = amina alifática simple, presentan este tipo de estructura; en el catión $R-NH_3^+$, R suele ser también $R = H, CH_3, C_2H_5, -CH(CH_3)_2$. Siempre los grupos $R-NH_3^+$ son capaces de colocarse en los huecos formados por los ocho átomos de cloro (1).

Prácticamente, en el caso del complejo con etilamina $(C_2H_5-NH_3)_2 (Cu Cl_4)$ el ión etilammonium tiene una disposición aproximadamente paralela al eje -a, de tal manera que la capa Cu-Cl-N (de la figura 2) constituye un emparedado (sandwich) entre las dos capas del grupo etilo que constituyen capas neutrales.

Ocurren solamente interacciones entre láminas (capas adyacentes que son interacciones entre grupos etilo. De este modo, comprendemos las excelentes propiedades de deslizamiento (perpendicular al eje -a).

Para nosotros, los hechos más significativos de los trabajos de la escuela de R.D.Willet son: (ya que nuestro estudio de rayos X tuvo un carácter cualitativo, sin utilizar cálculos de serie Fourier):

1).- En la clase de los complejos (Cu Cl_4) H_2 . 2L (L= amina alifática) hay diferencias entre los espaciados basales, dependientes de la naturaleza de la amina. Este espaciado basal (la distancia entre las láminas de Cu Cl_4^{2-}) es para el complejo con etilamina $(\text{C}_2 \text{H}_5 - \text{NH}_2)_2 (\text{Cu Cl}_4)$ 21,18 Å, y para el que contiene la metilamina de 15,637 Å.

2).- La existencia de un enlace de hidrógeno del tipo $\text{N-H} \cdots \text{Cl}$.

En un trabajo muy reciente de Willet y Larsen (6) se examina el complejo con una amina alifática secundaria: la dimetilamina $(\text{CH}_3)_2 \text{NH}$.

También como en el caso de los complejos similares $(\text{NH}_4)_2 (\text{Cu Cl}_4)$; $(\text{NH}_3 \text{CH}_2 \text{CH}_2)_2 \text{NH}_2 [\text{Cu Cl}_4]$ (Cu Cl_4) y $(\text{NH}_3 \text{CH}_2 \text{CH}_2 - \text{NH}_2) (\text{Cu Cl}_4)$, este complejo presenta una fase de transición (entre -20°C -60°C) cuando cambia de color (del amarillo al verde (7 - 9)).

El análisis indica que la estructura del complejo $\text{DMA}_2 (\text{Cu Cl}_4)$ (DMA = dimetil-amina) puede representarse mejor por la fórmula $((\text{CH}_3)_2 \text{NH}_2)_3 \text{Cl} (\text{Cu Cl}_4)$ (6).

Esta estructura está constituida por unos iones (Cu Cl_4^{2-}) y Cl^- , unidos por un enlace de hidrógeno con los iones $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+$ de tal manera que conducen a una disposición tridimensional infinita.

El ión (Cu Cl_4^{2-}) posee una estructura tetraédrica muy distorsionada, tirada, de simetría D_{2d} como en $\text{Ca}_2(\text{Cu Cl}_4)$.

En cuanto a la geometría del ión $[\text{Cu Cl}_4^{2-}]$, las distancias Cu-Cl son del orden de $2,230 \pm 0,007 \text{ \AA}$. El ángulo del enlace tiene dos tamaños distintos (6).

- a) Uno, en el cual dos ángulos están comprimidos con referencia al ángulo tetraédrico ideal hasta 98° .
- b) El segundo, en el cual dos ángulos se abren hasta llegar a unos 136° .

Los dos ángulos grandes, son de $136,1 \pm 0,2^\circ$ y de $135,5 \pm 0,2^\circ$, en tanto que los dos ángulos pequeños oscilan entre $97,7 \pm 0,1^\circ$ y $98,6 \pm 0,1^\circ$.

El centro de la masa del ión $[\text{Cu Cl}_4^{2-}]$ se encuentra desplazado con $0,011 \text{ \AA}$ del átomo de cobre, en la dirección de la bisectriz del ángulo Cl (4)-Cu-Cl (4').

En otras palabras, el ión $[\text{Cu Cl}_4^{2-}]$ en la $(\text{DMA})_3(\text{Cu Cl}_5)$ se acerca muchísimo a una simetría D_{2d} . Tal

simetría se espera siempre que el ión está distorsionado desde una simetría T_d por un mecanismo Jahn-Teller, o de una simetría D_{4h} por unas fuerzas coulombicas y Van der Waals, de repulsión entre los átomos de cloro (6).

Los dos ángulos C-N-C, son más grandes que en el caso del valor teórico de $109,4^\circ$ (para un ángulo tetraédrico). En el ión desordenado de DMA, este ángulo es de $112,9 \pm 2$. Esta desviación standard, bastante grande ocurre debido al hecho que el cálculo de las series Fourier, no indica el desplazamiento de los átomos de carbono frente al espectro (6).

La distancia N-Cl es de $3,19 \text{ \AA}$ y representa muy bien un enlace $N \cdots Cl$; existe aproximadamente, un enlace lineal de hidrógeno $N-H \cdots Cl$.

El ión DMA, en su posición general, forma un enlace bifurcado de hidrógeno, en la dirección del Cl (3) y Cl (4), y con las distancias N-Cl de $3,29$ y $3,24 \text{ \AA}$. El enlace de hidrógeno desde este ión de $(CH_3)_2NH_2^+$ hasta la red de los iones de cloro, es mucho más débil, y las distancias N (7)-Cl (5) oscilan alrededor de $3,45 \text{ \AA}$. Una conclusión importante de este último trabajo de R.D. Willet (6), es el hecho de que los cambios en la naturaleza de la amina empleada, inducen no sólo modificaciones en el espaciado basal de las láminas del complejo, sino también y al mismo tiempo, en la fuerza del en-

lace de hidrógeno y aún más, provocan una distinta geometría del ión $[\text{Cu Cl}_4]^{2-}$.

Si en el complejo $(\text{C}_2\text{H}_5\text{-NH}_3^+)_2 (\text{Cu Cl}_4^{2-})$, el ión $[\text{Cu Cl}_4]^{2-}$ tenía una geometría plano-cuadrada, en el complejo $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+)_2 (\text{Cu Cl}_4^{2-})$ este ión presenta una fuerte distorsión Jahn-Teller, siendo tetraédrico.

Pannetier y sus colaboradores (10) mencionan solamente en el espectro de Rayos X de $(\text{Pd Cl}_4)\text{H}_2$ Urotropina y $(\text{Pt Cl}_6)\text{H}_2$. Urotropina, la presencia de unas rayas finas que confirman un estado fino de cristalización. El espacio basal (la primera raya intensa) es de 7,92 Å. En conclusión, con excepción de los trabajos de la escuela de R.D. Willet (4, 2, 4-7) y los datos fragmentarios comunicados por Pannetier (10), se sabe muy poco sobre la estructura detallada de los complejos $(\text{Me Cl}_4)\text{H}_2$. 2L. Nosotros obtuvimos los espectros de rayos X de los complejos laminares del $[\text{Cu Cl}_4]^{2-}$ y $[\text{Pd Cl}_4]^{2-}$ Fe Cl_4^- , con varias aminas aromáticas, y determinamos la distancia entre las láminas de dichos complejos (el espaciado basal). Tampoco existe ningún estudio de rayos X sobre los complejos con el anión $[\text{Fe Cl}_4]^-$, $[\text{Au Cl}_4]^-$ o $[\text{Pt Cl}_6]^{2-}$.

2.- Parte experimental y discusión de los difractogramas de Rayos X:

a) Método de trabajo:

Los difractogramas de rayos X fueron hechos con la ayuda de un difractómetro Philips, utilizando la radiación $\text{CuK}\alpha$ (gracias a la amabilidad de la Cátedra Química Inorgánica de la Facultad de Ciencias, de la Universidad Complutense de Madrid). Se ha trabajado dispersando los complejos en las condiciones de la temperatura ordinaria.

b) Difractogramas de rayos X para los complejos que contienen el anión $(\text{Cu Cl}_4)^{2-}$:

Los complejos laminares que contienen el anión $[\text{Cu Cl}_4]^{2-}$, presentan difractogramas de rayos X muy claros con distintos picos. Es una prueba de la buena cristalinidad de los complejos.

La primera observación que hacemos, es, que para los complejos $(\text{Cu Cl}_4)\text{H}_2 \cdot 2\text{L}$, donde L= derivado de anilina, el espaciado basal tiene el valor más alto, que oscila entre 13, 241 Å² en el complejo con (Bis (3 Metil-4 Amino) metan (diciclohexil)₂) hasta 17,381 Å² en el complejo con 2-Fluoro-4 Aminotolueno.

En el caso de la piperidina, el espaciado basal es de 6,8514 Å, al mismo tiempo, los complejos con amino-piridinas metiladas presentan un espaciado basal entre 6,6965 Å (caso de 2-Amino-Piridina) y 6,4905 Å (2-Amino 6-Metil piridina). Es una imagen sugestiva para la realización del enlace de hidrógeno vía el átomo de hidrógeno piridínico, y para la no participación del grupo NH_2 en tal tipo de enlace, (además la estequiometría de estos complejos, siempre (1:2), y el color rojo-antrillo y los espectros I.R. son semejantes a los de los derivados de piridina).

Siempre, al realizarse el enlace de hidrógeno vía el grupo amínico (derivado de anilina), el espaciado basal suele ser más grande que en el caso del enlace de hidrógeno realizado vía el átomo de nitrógeno piridínico.

Los complejos del anión $(\text{Cu Cl}_4)^{2-}$ con la quinoleína y sus derivados, presentan también un espaciado basal parecido al de los complejos con piridinas (el enlace de hidrógeno se realiza por el nitrógeno piridínico).

Es muy interesante observar, que en el caso de los complejos $(\text{Cu Cl}_4)\text{H}_2 \cdot 2\text{L}$ (L= derivado de anilina) el espaciado basal mayor se encuentra en los derivados en "Para", y aún más, en aquellas anilinas que contienen el grupo $-\text{CF}_3$. Para los complejos con la para-toluidina la distancia entre las

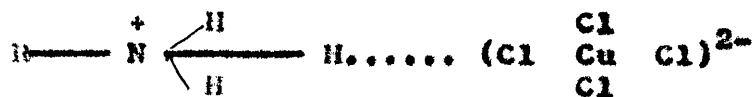
láminas es de 16,9472 Å² mientras que, para los complejos con orto-toluidina, es de solo 14,197 Å².

Este hecho nos hace suponer una orientación en la amina, en un ángulo bastante grande, ya que tales diferencias deben ser inducidas por la posición del grupo sustituyente en "para" o en "meta".

El mismo fenómeno ocurre en el caso del complejo con 2-Fluoro-4 Amino Tolueno, en el cual el grupo -CH₃ se encuentra en la posición "para" respecto al grupo -NH₂ (implicado en el enlace de hidrógeno), el espaciado basal es de 17,3 Å² y además se encuentra un espaciado basal de solo 15,628 Å² para el complejo con (2 Fluoro-5 Amino Tolueno) en el cual el grupo -CH₃ está situado en la posición "meta", respecto al grupo -NH₂ implicado en el enlace de hidrógeno.

- c) Correlaciones entre el espaciado basal de los complejos (Cu Cl₄)H₂. 2L y la carga electrónica localizada sobre el átomo donador de nitrógeno. Posible asociación de la fuerza del enlace de hidrógeno.

La formación de un enlace de hidrógeno del tipo



nos hace pensar que, cuanto más se incremente la carga π electrónica localizada sobre el átomo de nitrógeno, mayor será la interacción con el anión $(\text{Cu Cl}_4)^{2-}$, más se acercaran las dos cargas $(\text{Cu Cl}_4)^{2-}$ y R-NH_3^+ .

Resultará una estructura más "compacta" y en consecuencia, un espaciado basal pequeño entre las láminas de Cu Cl_4^{2-} . Por ello, podemos esperar la realización de un fuerte enlace de hidrógeno.

En la serie de derivados de anilina, la carga electrónica mayor, para el átomo de nitrógeno del grupo $-\text{NH}_2$ se encuentra (según consideraciones del efecto inductivo del sustituyente) es en la 2-Fluoro-4 NH_2 tolueno. En esta anilina, el grupo electronegativo $-\text{CH}_3$ está situado en la posición "para" respecto al $-\text{NH}_2$. Es la mejor posición para rechazar los electrones del ciclo en la dirección del grupo $-\text{NH}_2$. El átomo electronegativo de Fluoro situado en "meta" con respecto al grupo $-\text{NH}_2$, repele también los electrones en la dirección del grupo NH_2 .

En el caso de la 2-Fluoro-5 Amino tolueno el grupo $-\text{CH}_3$ se encuentra en la posición "meta" respecto al grupo $-\text{NH}_2$ y por consecuencia no repele tanto los electrones π del ciclo en la dirección del grupo $-\text{NH}_2$. Se espera por lo tanto, una mayor interacción entre el grupo $-\text{NH}_3^+$ y el anión $(\text{CuCl}_4)^{2-}$, en el caso del complejo con 2-Fluoro 4 Amino tolueno

que en el del 2 Fluoro-5 Amino tolueno, y por tanto, espaciados basales pequeños.

Los datos de los difractogramas de Rayos X indican, al contrario, los mayores espaciados para estos dos ligandos (mayor para el 2 Fluoro-4 Amino tolueno). Este hecho se debe a la actuación de un nuevo factor: la estereoquímica de la colocación de la amina dentro de las láminas de $[\text{Cu Cl}_4]^{2-}$.

En la posición "para" del $-\text{CH}_3$ respecto al grupo $-\text{NH}_2$, es normal que el espaciado sea mayor. El $-\text{NH}_2$ se acerca (debido al enlace de hidrógeno) mucho al ión $[\text{Cu Cl}_4]^{2-}$ pero el grupo $-\text{CH}_3$ situado en "para", impide la realización de una estructura compacta.

De aquí aparecen los grandes espaciados basales. El factor "estereoquímico" es de mayor importancia que el "electrostático" (la densidad de la carga // electrónica del grupo $-\text{NH}_2$). Estos dos factores actúan en un sentido diferente y siempre es la posición del grupo $-\text{CH}_3$, y no su efecto inductor de carga, lo que prevalece, determinando grandes espaciados entre las láminas de $(\text{Cu Cl}_4)^{2-}$.

Este hecho, indica también, que la colocación de la amina debe hacerse en un ángulo grande respecto al plano del ión $[\text{Cu Cl}_4]^{2-}$. Si no fuera así, la posición "para" $-\text{CH}_3$, no sería capaz de alargar tanto la distancia entre las láminas de $(\text{Cu Cl}_4)^{2-}$.

Como se explicará en el capítulo dedicado a las correlaciones entre el efecto catalítico de dichos complejos y la carga electróstática del átomo de nitrógeno (en varios derivados amínicos), parece que algunas diferencias entre el espaciado basal de los complejos $(\text{Cu Cl}_4) \text{H}_2 \cdot 2\text{L}$ (es decir, la distancia entre las láminas de $(\text{Cu Cl}_4)^{2-}$ se relacionan con la carga $\overline{\pi}$ electrónica del átomo de nitrógeno.

Primeramente los complejos con las quinoleínas presentan un espaciado basal muy inferior al de los complejos con derivados de anilina. Este hecho se debe, por una parte a la reducción de la distancia entre láminas (debido a la formación del enlace de hidrógeno con el nitrógeno piridínico) y en consecuencia, a la falta de un enlace "adicional" C-NH_2 , como en el caso de los derivados de anilina. Pero también se explica, teniendo en cuenta que las quinoleínas son bases orgánicas más fuertes que los derivados de anilina. Por lo tanto, la interacción será más grande, ya que la carga $\overline{\pi}$ electrónica localizada sobre el nitrógeno piridínico es siempre más grande que la localizada sobre el grupo $-\text{NH}_2$, en los derivados de anilinas.

Las correlaciones entre la carga $\overline{\pi}$ electrónica localizada sobre el nitrógeno del grupo $-\text{NH}_2$ (en varios complejos con derivados de fluoro-anilina) y el espaciado basal entre las láminas de $[\text{Cu Cl}_4]^{2-}$, son sin embargo más claras, en el caso de los complejos con derivados de anilina.

Para los ligandos: para-aminobenstrifluoruro, para-metilanilina (para-toluidina), y anilina, la apreciación (por consideraciones del efecto inductivo de sustituyente), indica claramente que la dicha carga π electrónica, respeta la secuencia siguiente:

Para-Aminobenstrifluoruro $>$ -Para-metilanilina (toluidina) $>$ Anilina.

El grupo $-CF_3$ es más electronegativo que el $-CH_3$. En el caso de estos sustituyentes, la posición "para" es la que más repele los electrones del ciclo, en la dirección del grupo $-NH_2$. Los espaciados basales, indican sin embargo, que este orden no es respetado sino que se invierte. ¿Por qué? La respuesta es también clara: El alargamiento debido a la presencia del grupo $-CF_3$ y respectivamente $-CH_3$, situados en posición "para", produce unos espaciados basales de 17,313 Å²; 16,9471 Å² y 14,718 Å² (anilina), siempre que la inserción del derivado de anilina se efectúe entre las capas de $Cu Cl_4)^{2-}$, bajo un ángulo grande.

Además, el grupo $-CF_3$ es más voluminoso que el grupo $-CH_3$, y también por esta razón, los espaciados basales son, respectivamente de 17,313 Å² y 16,947 Å². Cuando el grupo $-CF_3$ se encuentra situado en la posición "meta", el espaciado basal es de sólo 17,211 Å².

En lo concerniente al complejo con para-cloro anilina, su espaciado basal es de 15,768 Å², menor que en el caso de la para-aminobenstrifluoruro.

DIFRACTOGRAMAS DE RAYOS X PARA LOS COMPLEJOS
LAMINARES $(\text{CuCl}_4)\text{H}_2 \cdot 2\text{L}$ (L= derivado de ani-
lina y quinoleína)

$(\text{CuCl}_4)\text{H}_2 \cdot 2 \text{ Anilina}$

2 θ	d (Å)	Intensidad
6,0	14,7188	(g)
12,1	7,3082	(m)
17,1	5,1809	(m)
18,4	4,8177	(g)
19,7	4,5026	(m)
24,0	3,7047	(m)
24,8	3,5870	(d)
30,56	2,8324	(d)
36,8	2,4402	(m)

g- grande

Intensidad d- débil

m- medio

25-

$(\text{CuCl}_4)_2 \cdot 2$ (Para-Toluidina)

2 θ	d (\AA)	Intensidad
5,21	16,947	s
10,237	8,6395	m
15,27	5,7974	s
20,34	4,3623	d
25,4	3,5036	m
28,12	3,1706	d

$(\text{CuCl}_4)_2 \cdot 2$ (2 Fluore- 5 Amino tolueno)

2 θ	d (\AA)	Intensidad
5,65	15,628	s
10,74	8,2304	s
14,82	5,9724	m
15,21	5,8201	d
16,01	5,5211	m
21,93	4,0495	m
24,62	3,9275	d

25 f

(CuCl₄)H₂· Benecidina

2 θ	d (Å)	Intensidad
6,3	14,017	s
12,4	7,1320	m
16,05	5,5174	m
17,99	4,9265	m
18,82	4,7111	s
20,57	4,3141	m
22,21	3,9991	d
24,3	3,6597	d
27,51	3,2395	m
27,96	3,1884	s
29,44	3,0314	m
29,98	2,9780	d
30,3	2,9472	d
34,90	2,5686	s

257

(CuCl₄)H₂ · 2 (Meta-Amino Bencen Trifluoruro)

2 θ	d (Å)	Intensidad
5,13	17,211	g
9,85	8,9719	m
14,8	5,9804	m
17,53	5,0548	m
19,95	4,4467	d
22,2	4,0009	d
24,75	3,5941	m
25,85	3,5827	g
29,75	3,0005	g
34,72	2,5815	m

260

$(\text{CuCl}_4)_2 \cdot \text{Bis (3 Metil-4 Amino ciclo-}$
 $\text{hexil)}_2 (\text{metano})$

2 θ	d (Å)	Intensidad
6,67	13,241	g
13,85	6,3884	m
15,4	5,7488	g
15,79	5,6076	m
18,31	4,8411	m
22,73	3,9088	m
23,1	3,8618	g
24,57	3,6201	g
26,12	3,4086	d
26,25	3,3921	d
26,80	3,3227	m
32,91	2,7192	d
33,87	2,9444	d
35,93	2,4973	m
38,30	2,3363	d
40,25	2,2387	d
43,57	2,0782	g

264

$(\text{CuCl}_4)\text{H}_2 \cdot \text{Orto-Tolidina}$

2 θ	d (Å)	Intensidad
6,22	14,197	s
7,12	12,405	m
9,32	9,4708	s
14,2	6,2518	d
15,15	5,8507	m
17,02	4,9429	s
20,89	4,2489	s
22,95	3,8718	d
26,72	3,3354	m
26,93	3,3079	d

$(\text{CuCl}_4)\text{H}_2 \cdot 2 \text{ (Para-Cloroanilina)}$

2 θ	d (Å)	Intensidad
5,60	15,768	s
10,95	8,075	m
16,55	5,417	m
18,97	4,6742	d

262

(CuCl₄)H₂ • 2(2 Fluoro - 4 Amino Tolueno)

2 θ	d (Å)	Intensidad
5,08	17,381	s
10,90	8,7504	m
15,18	5,8516	m
25,40	3,5036	s
30,55	2,9237	s
35,82	2,5047	d
38,51	2,3357	d

(CuCl₄)H₂ • (Para-Amino Bencen Trifluoruro)

2 θ	d (Å)	Intensidad
5,10	17,313	s
9,82	8,9993	m
15,27	5,7974	s
16,38	5,4070	m
17,74	4,9954	m
24,78	3,5898	m
34,92	2,5672	s
39,10	2,3018	m

263

(CuCl₄)H₂ · 2(Orto-Aminobenzonitril)

2 θ	d (Å)	Intensidad
8,96	9,8610	s
12,50	7,0752	m
14,29	6,1227	m
16,39	5,4037	m
17,91	4,9484	s
20,1	4,4139	d
23,2	3,8306	s
30,41	2,9368	d

264

(CuCl₄)H₂ · 2L (L= Piperidina)

2 θ	d (Å)	Intensidad
12,91	6,8514	s
16,5	5,3679	m
17,62	5,0291	m
18,53	4,7842	d
19,1	4,6427	m
22,51	3,9465	m
22,93	3,8751	m
23,658	3,7587	d
27,25	3,2698	s
29,41	3,0344	d
30,05	2,9712	m

265

(CuCl₂)H₂O · 2L (L= Quinoleína)

2 θ	d (Å)	Intensidad
11,59	7,6287	g
12,75	6,9570	m
13,49	5,8521	d
15,92	5,5621	m
18,72	4,9787	d
20,0	4,4557	g
21,38	4,1527	m
25,53	3,7776	m
25,62	3,5282	d
26,85	3,5176	m
30,42	2,9559	d

266

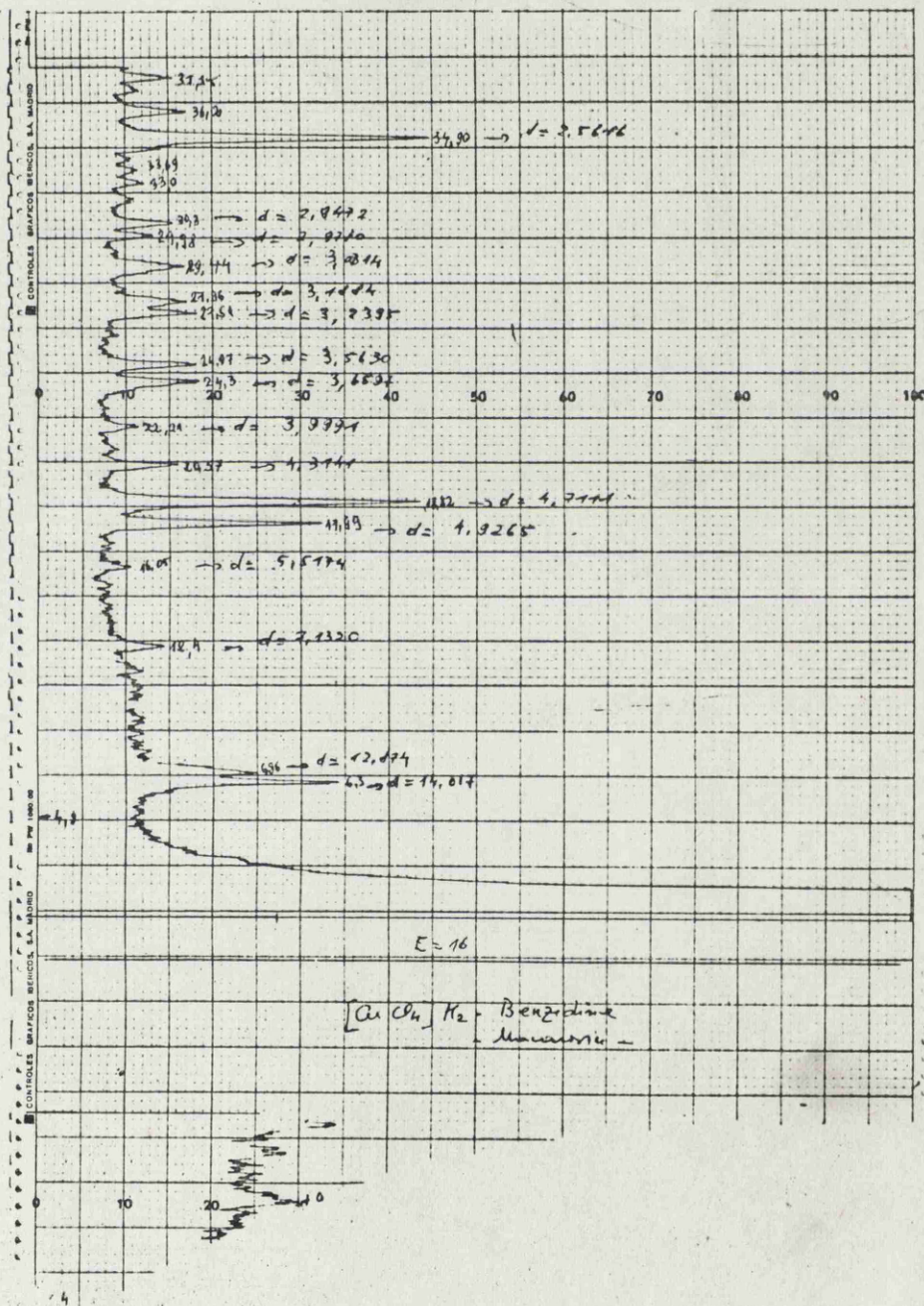


GRAFICO Nº 1

267

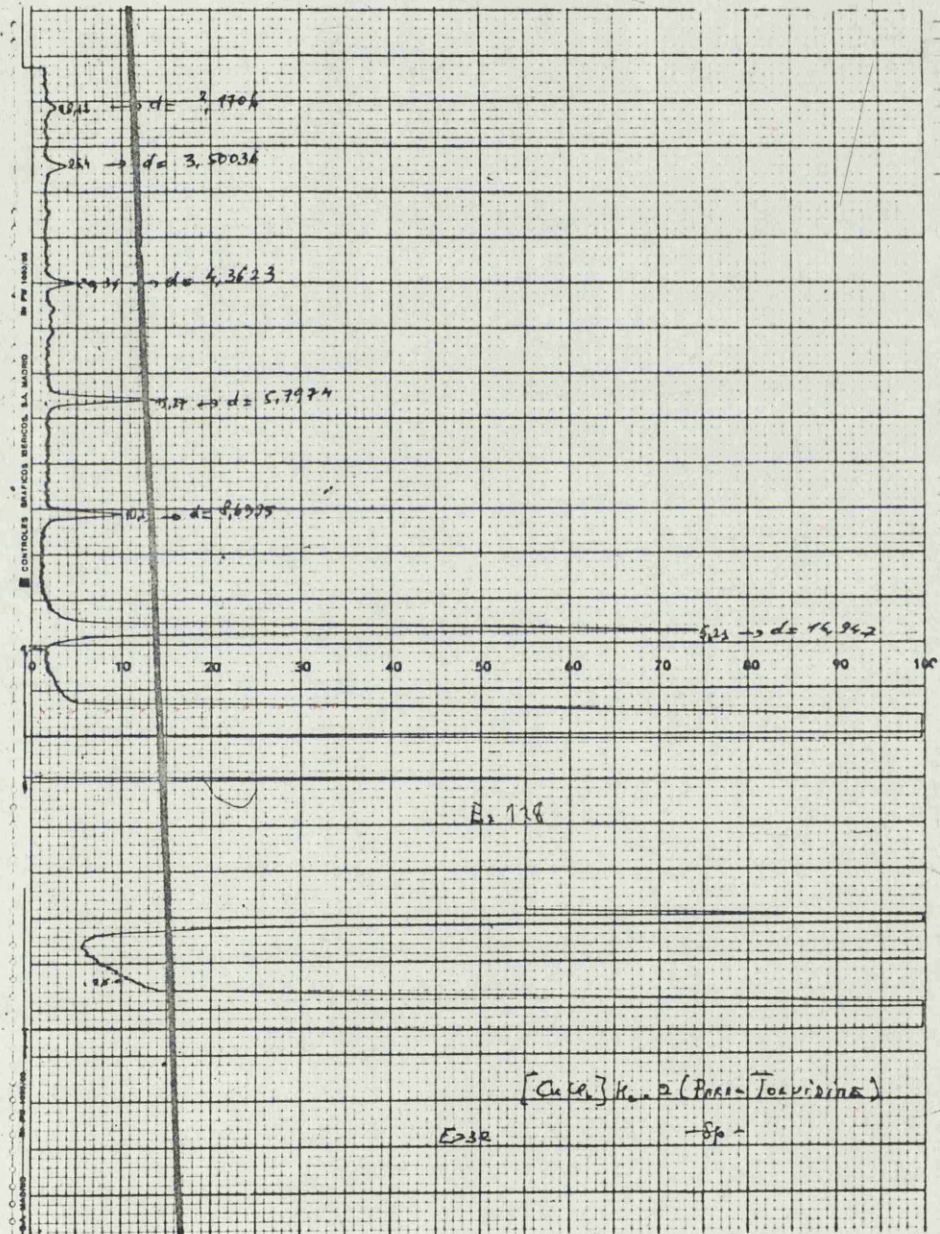


GRAFICO Nº 2

268

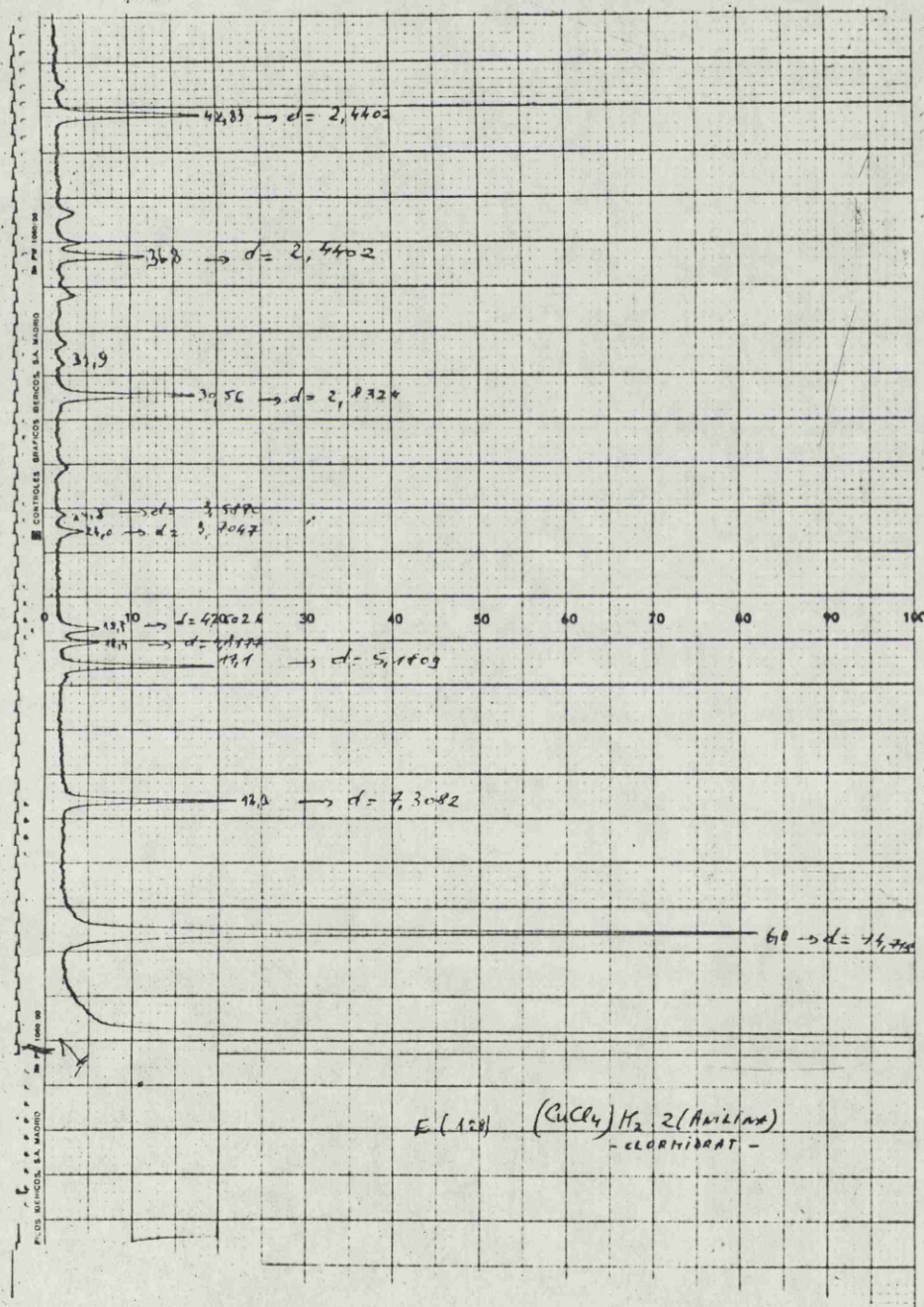
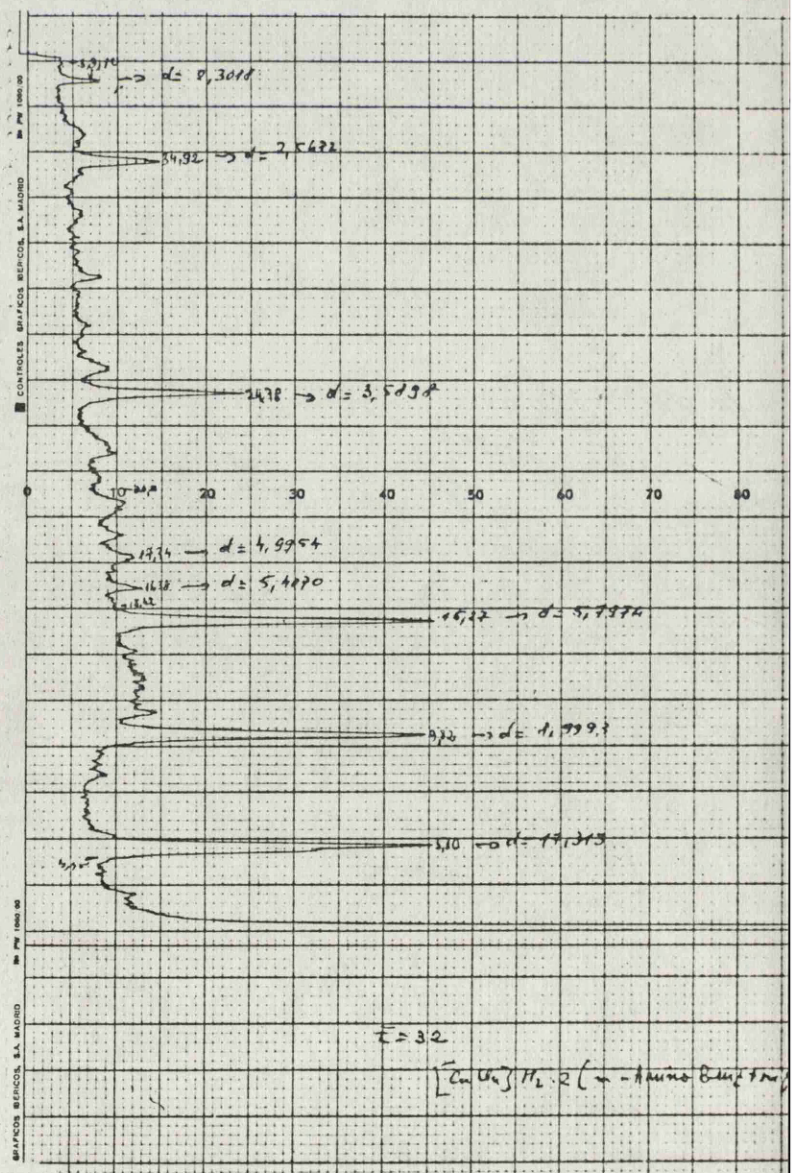


GRAFICO Nº 3

269

4



0 10 20 30 40 50 60 70 80 90 100

CONTROLES 80

71.85 → d = 1.9783

63.42 → d = 2.0282

36.25 → d = 50².230260

34.7

31.50 → d = 2.3363

35.93 → d = 2.4973

1.82 → d = 2.9444

32.91 → d = 2.7102

30.33 → d =

25.80 → d = 2.9122

26.85 → d = 3.3321

26.00 → d = 3.4008

41.57 → d = 3.6201

22.93 → d = 3.7061

14.54 → d = 4.8844

15.17 → d = 5.6038

15.4 → d = 5.7611

13.45 → d = 6.3814

d = 7.311

66°

0 10 20 30 40 50 60 70 80 90 100

E = 8

[CuCl]₂H₂ - [Bis(3-CH₃-4-NH₂-cyclohexyl)-methane]

= CuCl₂ + CLORIMIDATO.

PM 1960 20

GRAFICO Nº 5

271

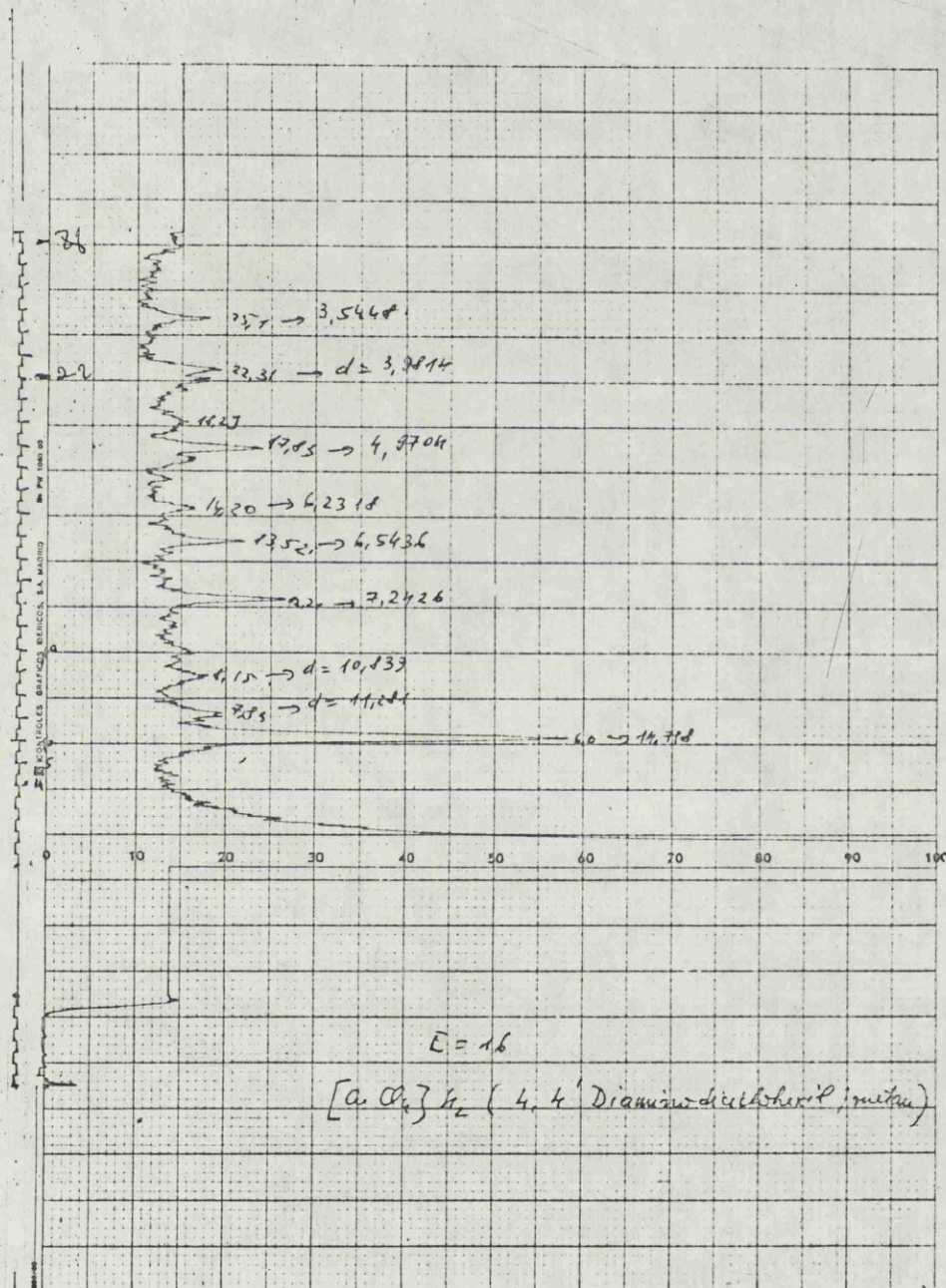


GRAFICO Nº 6

272

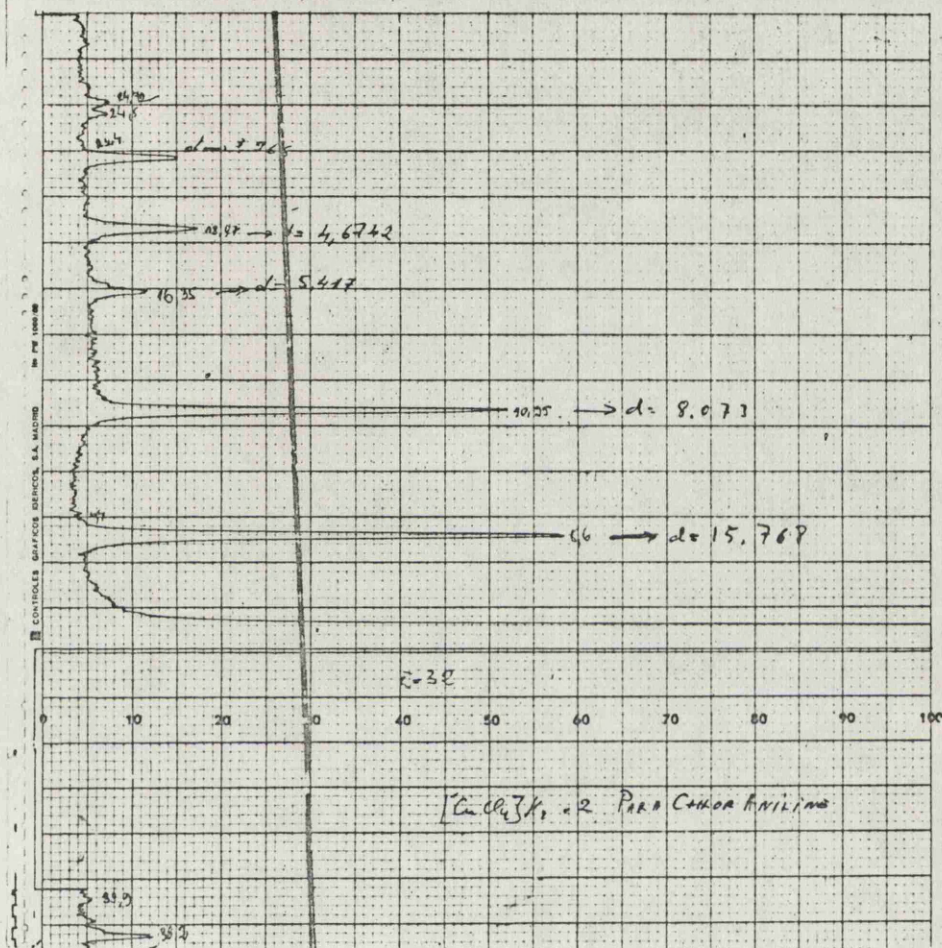


GRAFICO Nº 7

273

5

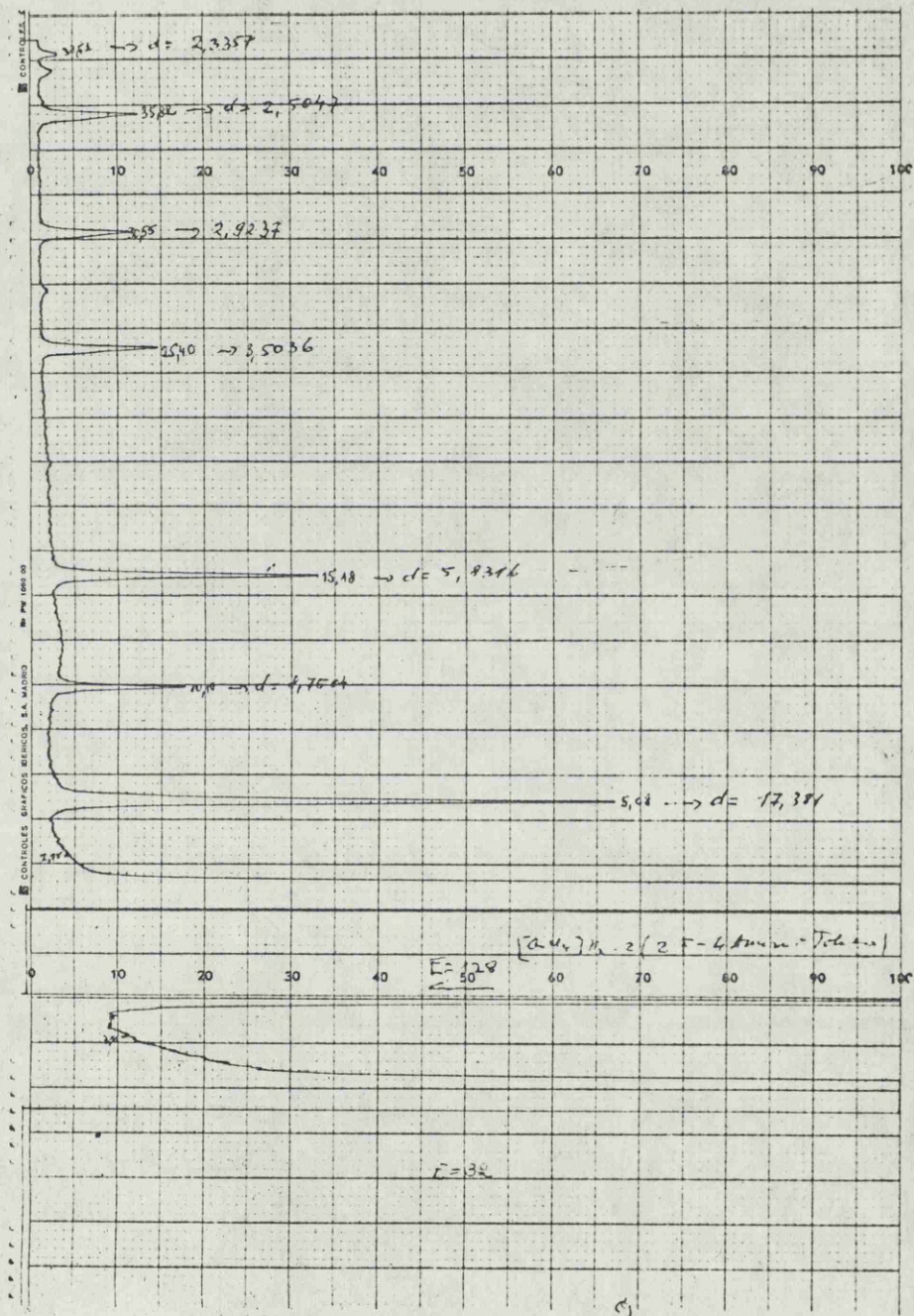


GRAFICO Nº 8

274

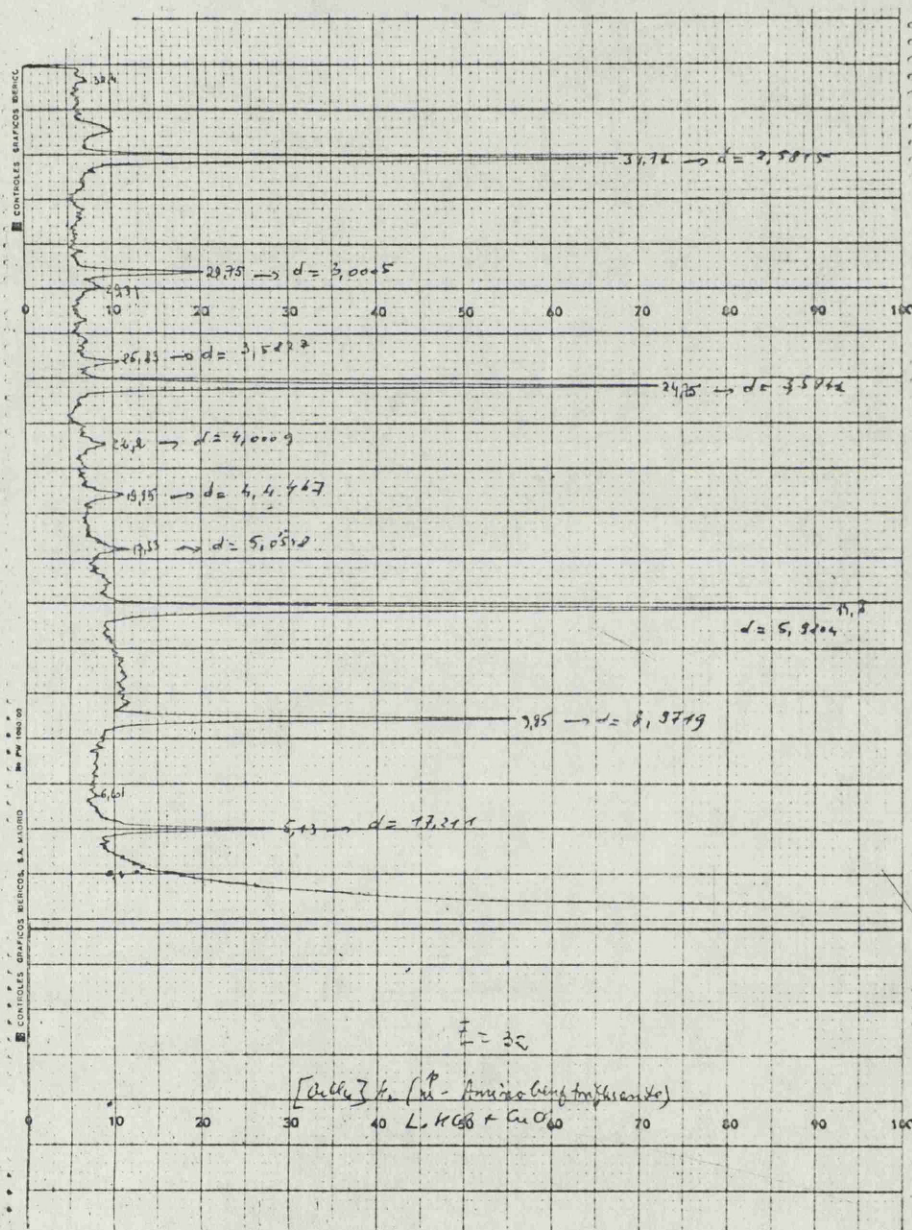


GRAFICO Nº 9

275

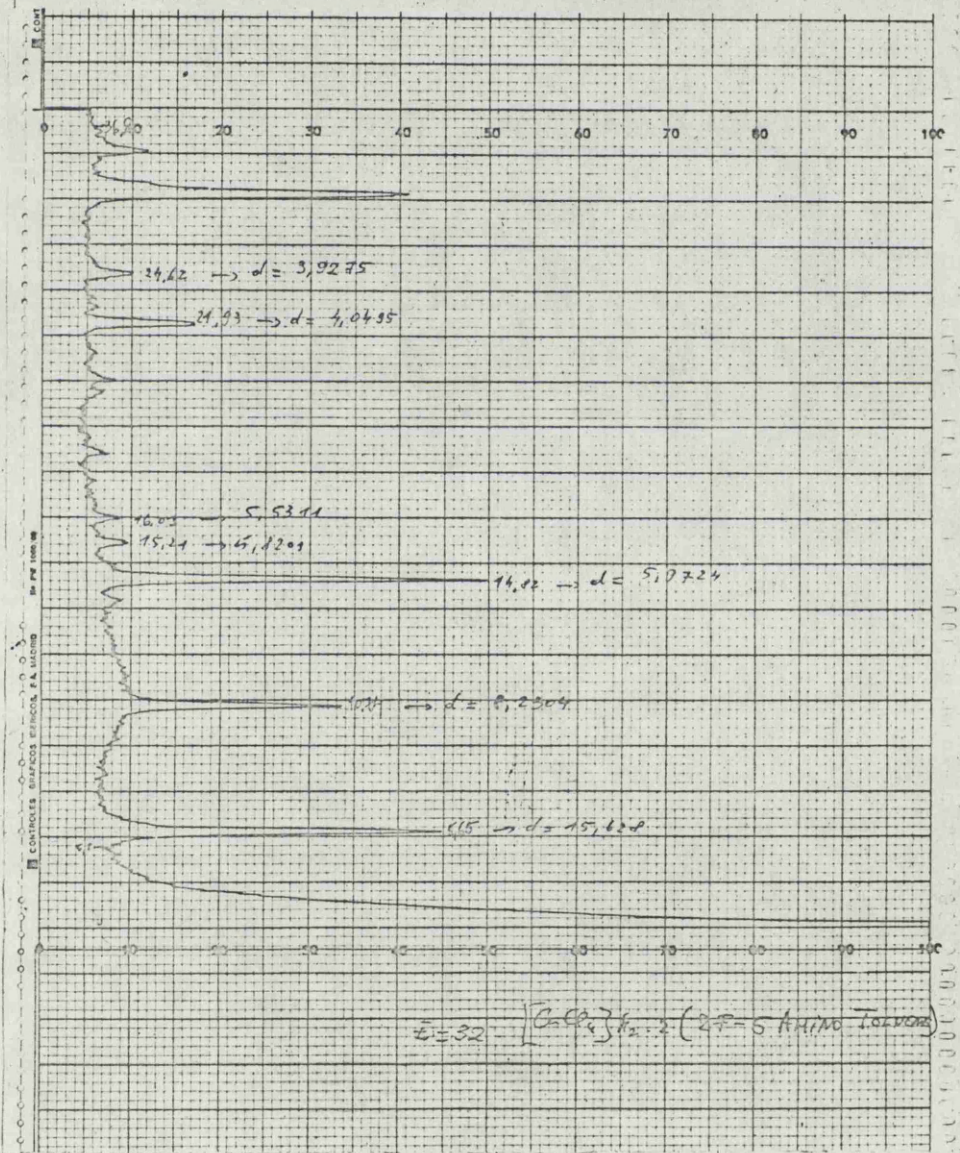
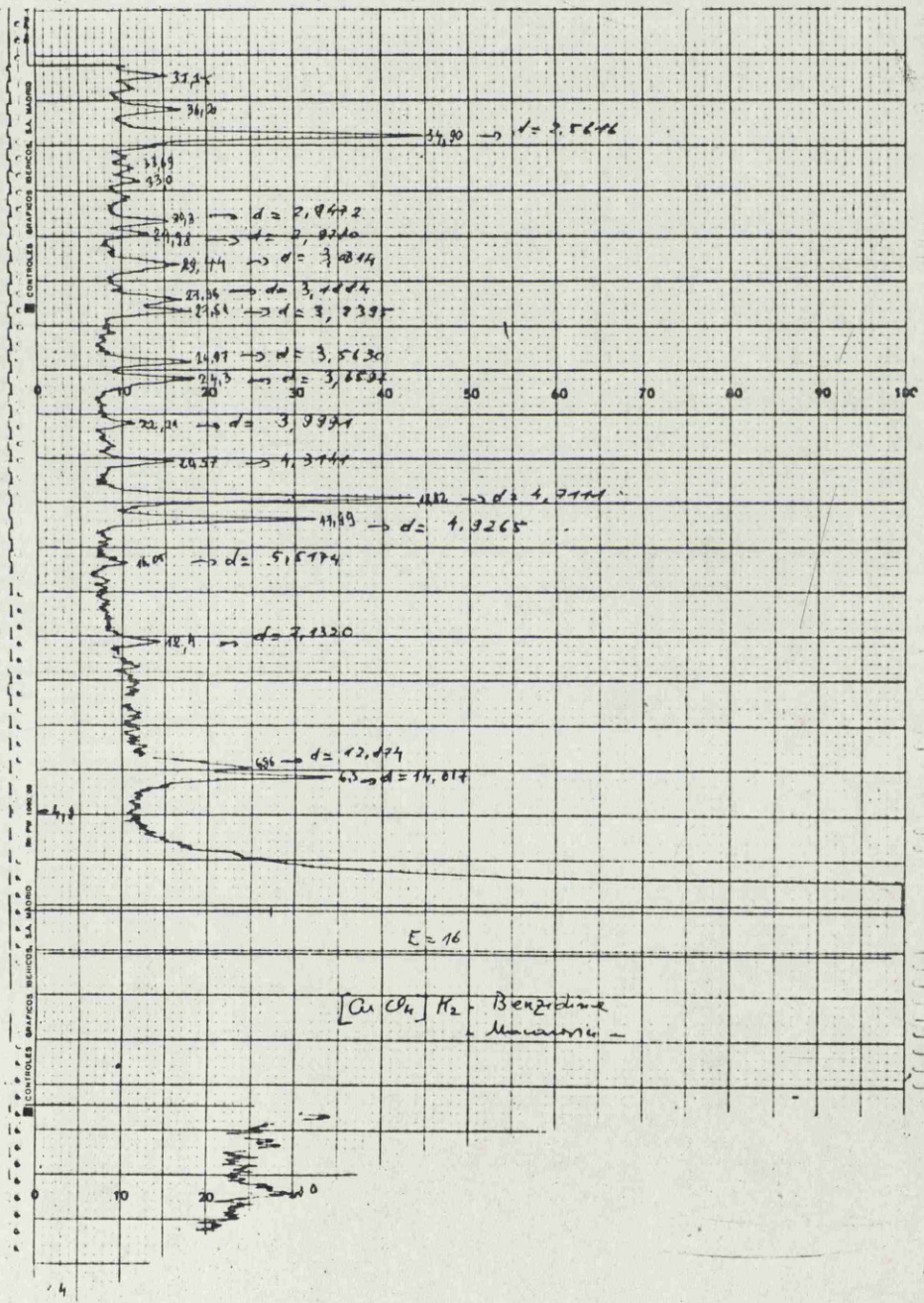


GRAFICO Nº 10

276



X

GRAFICO Nº 1

X

277

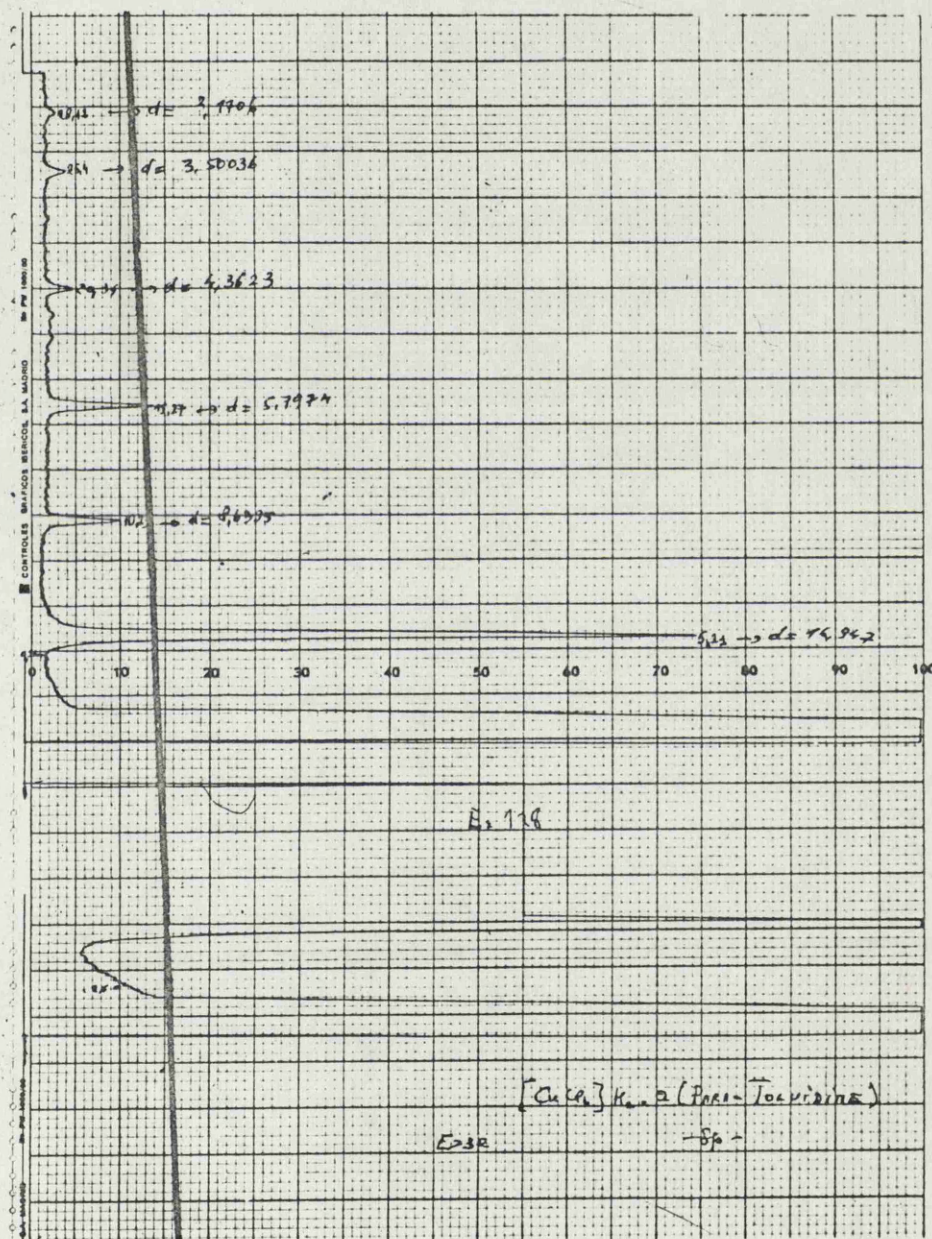


GRAFICO Nº 2

CONTROLES BRAYCOS S.A. MUNDO

100 90 80 70 60 50 40 30 20 10 0

2θ

42.83 → d = 2.4402

36.8 → d = 2.4402

31.9

30.56 → d = 2.8324

27.8 → d = 3.5490

26.0 → d = 3.7067

19.170 → d = 4.70224

18.5 → d = 4.81111

17.1 → d = 5.1109

12.2 → d = 7.3082

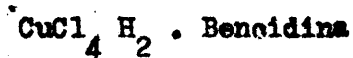
6.0 → d = 14.7750

E(128) (CuCl₄)H₂ 2(Axiliam)
- CLORIDRAT -

GRAFICO Nº 3

LEYENDAS GRAFICOS CAPITULO IV.DIFRACTOGRAMAS DE RAYOS X.

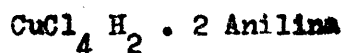
1) GRAFICO I



2) GRAFICO 2



3) GRAFICO /3



4) GRAFICO (4



5) $\text{CuCl}_4 \cdot \text{H}_2 \cdot \text{Ris}$ (/ Metil-4-Amino Ciclohexil)₂ Metano

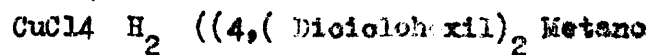
6) GRAFICO 6



7) GRAFICO 7



8) GRAFICO 8



9) GRAFICO 9

9) GRAFICO 9

$\text{CuCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 2$ (Para-Aminobenzoentrifluoruro)

10) Grafico 10

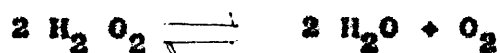
$\text{CuCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 2$ (" Fluoro- 5 Amino Tolueno)

CAPITULO V

Estudio cinético del efecto catalítico de los
complejos (Cu Cl₄) H₂. 2L (L= derivado de ani-
lina) y apreciación de la estabilidad de los
complejos. Correlaciones con datos de cálculos
O.M. Huckel y espectroscopia I.R.

1.- Introducción Bibliográfica:

El estudio cinético del efecto catalítico, presentado por varios complejos de Cu²⁺, en la descomposición catalítica del H₂O₂, fue iniciado por la escuela de Sigel (1, 2). Estos investigadores han conseguido establecer interesantes observaciones en cuanto a la estabilidad y estructura molecular de los varios complejos de cobre (II), al preocuparse de la bien conocida reacción de descomposición catalítica del H₂O₂.



Se sabe (3), que varias aminas y bases orgánicas nitrogenadas, actúan como inhibidores de dicha reacción, en tanto que los cationes de Fe³⁺, provocan la inmediata descomposición de las soluciones de H₂O₂, acción aumentada en la presencia de Cu²⁺ (promotor de esta reacción) (4-7). Por lo tanto, al

disociarse un complejo de Cu^{2+} con una base orgánica (inhibidor), la velocidad de la reacción de descomposición catalítica, aumentara más cuando la concentración de Cu^{2+} será más grande. Ya que una mayor cantidad de Cu^{2+} en solución produce siempre un aumento de dicha reacción. En unos trabajos recientes (8) (9), D. Craciunescu y Al. Fruma estudiaron unos complejos de cobre (II) con difenilamina, previamente obtenidos por Spacu (10, 11) y también los bien conocidos complejos de Cu^{2+} con bencidina y quinoleína (12).

En una serie de complejos $\text{Cu Cl}_2 \cdot n\text{NHPh}_2$, preparados por Spacu (10) (donde NHPh_2 = difenilamina y $n = 1, 2, 4, 6$) estos autores determinan que en el sentido en el cual aumenta el número de las moléculas del ligando (es decir el Cu^{2+} realiza su número máximo de coordinación) el efecto catalítico de estos complejos disminuye. El efecto catalítico se aprecia calculando la velocidad de reacción de orden I).

$$2 \text{H}_2 \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}_2 \text{O} + \text{O}_2$$

$$K = \frac{2.303}{t} \log \frac{V_f}{V_f - V_x}$$

En esta fórmula, dada por Siegel (1,2), utilizada también por Konoplena (13) K = la velocidad de la reacción catalítica.

V_f = el volumen de oxígeno en la descomposición total del $\text{H}_2 \text{O}_2$.

V_x = el volumen de oxígeno eliminado hasta el tiempo t .

Según los resultados mencionados, de Craciunescu y sus colaboradores (tabla I) se puede trabajar también en presencia de Fe Cl_3 , (la misma cantidad), para obtener una mayor devolución de oxígeno.

TABLA I

Constantes de velocidades para la reacción de descomposición catalítica del H_2O_2 en varios sistemas de reacción (min^{-1}).

<u>Sistema</u>	<u>K (min^{-1})</u>
Cu Cl_2 difenilamina	0,0025
Fe Cl_3 difenilamina	0,012
$\text{Fe Cl}_3 + \text{Cu Cl}_2$ difenilamina	0,039
$\text{Fe Cl}_3 + \text{Complejo I}$	0,029
$\text{Fe Cl}_3 + \text{Complejo II}$	0,022
$\text{Fe Cl}_3 + \text{Complejo III}$	0,019
$\text{Fe Cl}_3 + \text{Complejo IV}$	0,016

Complejo I = $\text{Cu Cl}_2 \cdot \text{Difenilamina}$

Complejo II = $\text{Cu Cl}_2 \cdot 2\text{Difenilamina}$

Complejo III = $\text{Cu Cl}_2 \cdot 4\text{Difenilamina}$

Complejo IV = $\text{Cu Cl}_2 \cdot 6\text{Difenilamina}$

El complejo I ($\text{Cu Cl}_2 \cdot \text{Difenilamina}$) es el más activo, ya que en comparación con la amina sola, dobla la velocidad de reacción, poniendo en libertad iones de Cu^{2+} según un mecanismo postulado por Spacu (11).

Para los otros complejos, (en la medida en la cual aumenta el número de moléculas de difenilamina por átomo de Cu^{2+}), la constante de velocidad decrece, ya que, lógicamente, un número más pequeño de Cu^{2+} estará libre en la solución.

En todos los casos se nota un aumento lineal de la constante de velocidad con el aumento del peso en Cu^{2+} del complejo y la disminución del número de posiciones de coordinación satisfechas del cobre.

También para el complejo $\text{Cu Cl}_2 \cdot 6$ Difenilamina, la velocidad de reacción es pequeña, pero también en este caso existe un efecto catalítico; hecho éste que contradice algunas de las observaciones de Siegel y Zell (14) que indican la desaparición del efecto catalítico cuando el cobre tiene saturados sus puntos de coordinación. La actividad de estos complejos puede ser atribuida, sin duda, a la existencia de los iones Cu^{2+} , vía un mecanismo-disociativo con transferencia de carga, (propuesta, según datos de R.E.S. por Spacu (11)).

Con el aumento de temperatura, la constante de la velocidad de reacción (Craciunescu y Fruma), varía en concordancia con la ecuación de Arrhenius; este hecho es ilustrado en el dibujo 2, (para el complejo más activo $\text{Cu Cl}_2 \cdot 6$ Difenilamina y para el menos activo $\text{Cu Cl}_2 \cdot 6$ Difenilamina.

Se encuentra un efecto catalítico, semejante al de los complejos de Cu^{2+} con la orto-fenantrolina, antipirina (D. Craciunescu, Fruma y Ghirvu (15).

El efecto promotor del Cu^{2+} es a veces, enmascarado por el efecto inhibidor acentuado, del resto orgánico del complejo.

Pedremos observar el efecto catalítico acentuado del complejo $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2(\text{quinoleína})_2$ que nos indica la muy alta inestabilidad de este complejo (9).

Por lo tanto, los complejos $\text{Cu}(\text{SCN})_2(\text{quinoleína})_2$ y $\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)(\text{quinoleína})_2$ presentan una constante baja de velocidad, indicando una fuerte estabilidad. Es decir, una fuerte interacción entre el nitrógeno piridínico y el Cu^{2+} . Las determinaciones espectroscópicas I.R. han comprobado, en efecto, que el desplazamiento de la banda $\text{C}\equiv\text{N}$ (situada alrededor de 1505 cm^{-1} en la quinoleína), en la dirección de las bajas frecuencias, es más grande para el complejo $\text{Cu}(\text{SON})_2(\text{quinoleína})_2$ y $\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)(\text{quinoleína})_2$ que para los otros complejos con quinoleína. Existe, por tanto, una buena concordancia entre la apreciación de la estabilidad de dichos complejos, por espectroscopia I.R. = (desplazamiento de la banda $\text{C}\equiv\text{N}$ de la quinoleína) y los resultados de las determinaciones cinéticas del efecto catalítico (valores de las constantes K).

Por lo tanto, se puede mencionar que los cambios de la intensidad y la posición de las bandas que dan el "carácter aromático" de la quinoleína ($\text{C}=\text{C}$, $\text{C}=\text{N}$), 1423 cm^{-1} , 1505 cm^{-1} y 1590 cm^{-1} y de las vibraciones $\text{C}-\text{H}$, están más acentuados en el complejo $\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)(\text{quinoleína})_2$ y $\text{Cu}(\text{SCN})_2(\text{quinoleína})_2$ que en los complejos $\text{CuX}_2(\text{quinoleína})_2$ ($\text{X} = \text{Cl}^-$, Br^- , NO_3^- , ClO_4^-) (9).

Así mismo, las modificaciones de las mencionadas bandas de absorción I.R. de los complejos con quinoleína, son muy parecidas a las que aparecen en el espectro I.R. de los complejos con orto-fenantrolina: $(\text{Cu fen}(\text{S}_2\text{O}_3))$ y $(\text{Cu fen}(\text{SCN})_2)$. Sin embargo, observamos un aumento de las constantes de velocidad ($K = 0,047$ y $K = 0,04$ para soluciones 2 % H_2O_2 a la temperatura de 25°C) en el caso de los complejos Cu fen X_2 y de los complejos con quinoleína. Así mismo, el efecto catalítico, menos acentuado para los complejos de Cu^{2+} con quinoleína, puede ser interpretado en términos de una contribución (peso molecular) del derivado aromático (inhibidor), para los complejos con quinoleína (de estequiometría 1:2). Considerando ahora, una comparación entre los efectos catalíticos de los complejos de Cu^{2+} con quinoleína y bencidina, centramos nuestra atención en el hecho que en la bencidina, los ciclos aromáticos no son condensados (como en el caso de la quinoleína), sino separados por un enlace $\text{C}-\text{C}$.

Si tomamos en cuenta la estequiometría ligando: ($\text{Cu}^{2+} = 1:1$) para los complejos con bencidina, frente a la del $2 = 1$ (para los complejos con quinoleína), podremos esperar constantes de velocidad más altas para los complejos con bencidina. Sin embargo, se encuentran (experimental) constantes de velocidad más bajas para los complejos con bencidina ($\text{Cu B}_2 \text{X}_2$) que para los complejos con quinoleína Cu X_2 (quinoleína)₂; este fenómeno aparentemente insólito se produce en todas las temperaturas utilizadas (25 - 45° C). Esta contradicción aparente es explicada por Craciunescu y Fruma, considerando una serie de factores que se superponen (9).

Primeramente, al considerar las determinaciones de ESR, aparece que el cobre (grupo promotor de la reacción catalítica de descomposición del H_2O_2) está fuertemente ligado al grupo donador $-\text{NH}_2$ de la bencidina (Spacu, 11). Este hecho (11), concede al complejo de estequiometría 1:1 ($\text{Cu X}_2 \text{B}_2$), una pequeña posibilidad de poner en libertad cationes Cu^{2+} . El segundo fenómeno que interviene y que conduce a una actividad catalítica reducida del complejo ($\text{Cu X}_2 \text{B}_2$), es la posibilidad de una transferencia de carga electrónica que concluye en una reducción $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^+$ (fenómeno muy probable, según Spacu (11) para los complejos (Cu I_2 bencidina) y (Cu (SCN)_2 bencidina)). Luego, el catión Cu^+ no tiene ningún efecto catalítico en la descomposición catalítica del H_2O_2 . Spacu (11) explicó esta transferencia de carga, como debida

a la posibilidad de formación de un complejo molecular con transferencia de carga entre el halógeno (o pseudo-halógeno) y la molécula de bencidina. Inmediatamente, se forma un compuesto de coordinación con el Cu^+ .



B_B = bencidina

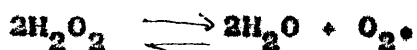
En el complejo molecular con transferencia de carga ($\text{B}_\text{B}^+ \text{I}_2^-$), la bencidina emplea el papel de donadora de electrones y el I_2^- de aceptarlos (Spacu (11)).

Existe también otra alternativa, la de la formación de $\text{Cu}_2 \text{ I}_2$ y del complejo ($\text{B}_\text{B}^+ \text{I}_2^-$). Cuando se trata del complejo ($\text{Cu} (\text{SCN})_2 \text{ B}_\text{B}$), el esquema de reacción Spacu (según datos de E S R) es idéntico; para el complejo ($\text{Cu Cl}_2 \cdot \text{B}_\text{B}$) la posibilidad de una transferencia de carga $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^+$ es muy pequeña (11, 9).

Según lo mencionados anteriormente, como el efecto promotor del cobre se encuentra estrictamente ligado con el estado de bivalencia ($2+$), resulta muy fácil de imaginar la inactividad catalítica pequeña discutida de los complejos con bencidina.

Craciunescu y Fruma (9), pensaron también que la causa principal de la pequeña actividad catalítica presentada por los complejos ($\text{Cu X}_2 \text{ B}_\text{B}$), es el gran poder reductor de la B_B (bencidina) que

gasta el oxígeno eliminado en la reacción:



La variación de la constante de velocidad con la concentración de las soluciones de H_2O_2 , está muy bien representada en la tabla (3). En el sentido en el cual (H_2O_2) crece, aumenta la constante de velocidad k . El hecho que estas variaciones están más acentuadas en el caso de los complejos con quinoleína que en los de bencidina, es sumamente interesante.

2.- Método Experimental:

Se ha empleado una instalación de vidrio para las determinaciones del volumen de oxígeno resultado en la descomposición de las soluciones de H_2O_2 . El recipiente de reacción fue termostatado con $\pm 0,1^\circ \text{C}$, y los datos obtenidos leídos con la ayuda de un lente, sobre una bureta. Se han efectuado determinaciones con una proporción constante Fe/Cu , y utilizando soluciones: solución acuosa $0,005 \text{ m}$ del complejo (1 ml); Fe Cl_3 acuosa $0,05 \text{ m}$ (1 ml), H_2O_2 3 % 4 ml. También se han empleado soluciones 6 % H_2O_2 (1,33 ml) y 10 % H_2O_2 (0,81 ml) siempre habíamos considerado que la reacción es del primer orden

$$k = 2,303/t \quad \times \quad \log \frac{V_{\infty}}{V_{\infty} - V_x}$$

**3.- DISCUSION DE LOS RESULTADOS DE CINÉTICA
QUÍMICA Y APRECIACION DE LA ESTABILIDAD
DE LOS COMPLEJOS (Cu Cl₄)H₂. 2L (L= de-
rivado de anilina).**

En la tabla siguiente, se presentan las constantes de velocidad K (min^{-1}), para la reacción $2 \text{H}_2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$ en presencia de los varios complejos Cu^{2+} derivados de anilina $(\text{Cu Cl}_4)\text{H}_2 \cdot 2\text{L}$. Estos complejos fueron sintetizados por Craciunescu y Fruma, según las indicaciones de Spacu. Hemos comparado estos resultados con los de la constante de velocidad en ausencia del complejo (FeCl_3). Todos estos complejos producen una disminución de la constante de velocidad, hecho que indica que el efecto global de estos complejos es inhibidor, y que la influencia promotora del Cu^{2+} está enmascarada por la notable influencia inhibidora del derivado de anilina.

Constantes de velocidad de la reacción de descomposición catalítica de las soluciones de H_2O_2 en 25° (min^{-1}).

Concentración	2 %	6 %	10 %
$(\text{Cu Cl}_4)\text{H}_2 \cdot 2$ Anilina	0,045	0,052	0,065
$(\text{Cu Cl}_4)\text{H}_2 \cdot 2$ orto Au Cl	0,039	0,054	0,071
$(\text{Cu Cl}_4)\text{H}_2 \cdot 2$ meta Au Cl	0,041	0,060	0,073
$(\text{Cu Cl}_4)\text{H}_2 \cdot 2$ Au Br (o)	0,051	0,042	0,052
$(\text{Cu Cl}_4)\text{H}_2 \cdot 2$ Au Br (m)	0,051	0,041	0,050
$(\text{Cu Cl}_4)\text{H}_2 \cdot 2$ Au NO ₂	0,105	0,152	0,181
$(\text{Cu Cl}_4)\text{H}_2 \cdot 2$ Benzidina	0,057	0,048	0,062

La energía de activación, calculada de este modo, está dentro de un intervalo de valores de 14, 19,5 Kcal/mole, resultados comparables con los de Vorobieva.

**4.- CORRELACIONES ENTRE EL RESULTADO DE LOS
CALCULOS O.M. HÜCKEL (DE LA CARGA π ELEC-
TRONICA LOCALIZADA SOBRE EL GRUPO $-NH_2$,
LA ESTABILIDAD DE LOS COMPLEJOS $(Cu Cl_4)H_2$
2L (L= derivado de anilina), Y SUS EFECTOS
CATALÍTICOS.**

Por un cálculo O.M., Hückel, simple, se deduce cualitativamente que la velocidad de reacción, en la descomposición catalítica del H_2O_2 en la presencia de los complejos $(Cu Cl_4)H_2 \cdot 2L$, varía en función de la densidad electrónica del grupo aminico (L = derivados de anilina).

En el caso de las aminas aromáticas, los dos electrones libres del nitrógeno aminico, entran en conjugación con los electrones π del resto aminico (el grupo $-NH_2$ es un cromóforo muy fuerte). De allí aparece que un aumento de la velocidad de reacción es debido a una disminución del enlace de hidrógeno en estos complejos, y por tanto de la interacción $R-NH_2^+$ y $(Cu Cl_4)^{2-}$. Por otra parte, si en el "resto aminico" (esqueleto aromático de la amina), se introducen nuevos grupos sustituyentes, que producen un aumento o una disminución de la conjugación

de los electrones libres del nitrógeno con los electrones π del ciclo aromático, la velocidad de reacción estará por lo tanto, dependiendo de la naturaleza electrónica del grupo sustituyente (donador o aceptador de electrones) y de la posición de los sustituyentes respecto al grupo $-NH_2$.

Resulta claramente (tabla I) que la velocidad de reacción aumenta mucho en el caso en el cual se introduce en la molécula de anilina el grupo $-NO_2$, que posee importantes propiedades para atraer electrones.

Hemos calculado con el método O.M. simple, utilizando la variante perturbacional de Nagakura y Tanaka, la carga electrónica del grupo $-NH_2$. Esta carga es, según los autores citados, de 1.845 en la anilina (considerando los siguientes parámetros):

$$\begin{aligned} \alpha_{NH_2} &= \alpha + 1,2\beta \quad \text{y } Kc-NH_2 = 1). \text{ Considerando la orbital vacante de la anilina, que posee una energía de } \alpha - 1,431\beta, \text{ y que tiene una forma de } \psi = 0,2001 \\ & (\psi_2 + \psi_3) + 0,3297 (\psi_2 + \psi_3) - 0,55\psi_1 \\ & + 0,234\psi_4 \quad \quad \quad - 0,577\psi_1 \end{aligned}$$

Se encuentran para la carga electrónica del grupo $-NH_2$, los siguientes valores:

$$\begin{aligned} q_{NH_2} \text{ (ortocloroanilina)} &= 1,845 + (0,0060)^2 \\ q_{NH_2} \text{ (metacloroanilina)} &= 1,845 + (0,01)^2 \\ q_{NH_2} \text{ (ortobromanilina)} &= 1,845 + (0,0081)^2 \\ q_{NH_2} \text{ (meta-bromanilina)} &= 1,845 - (0,0148)^2 \end{aligned}$$

Para los grupos sustituyentes, habíamos empleado los siguientes parámetros, según Streitwieser:

$$\begin{aligned} \alpha_{\text{Br}} &= \alpha + 1,5 \beta \\ \beta_{\text{c-cl}} &= 0,4 \beta \\ \beta_{\text{c-Br}} &= 0,5 \beta (\text{fijado arbitrariamente}) \end{aligned}$$

Se puede ver por lo tanto, claramente, que en el caso de los complejos con Bromo-Anilina, la velocidad de la reacción catalítica de descomposición del H_2O_2 , es teóricamente, muy pequeña. Los resultados teóricos de los cálculos O.M. están en muy buena concordancia con los resultados experimentales de cinética química.

BIBLIOGRAFIA. CAPITULO I
=====

- 1.- H. Remy y C. Laves. *Berichte* 66, 40 (1933).
- 2.- A. Meyer y K. Hechne. *Z. Anorg. Allgen. Chemie.* 222, 161 (1935).
- 3.- P. Spacu, M. Brezeanu, I. Pascaru, C. Gheorghiu. *Revue Roumaine de Chimie* 9, 12 (1964).
- 4.- R.D. Willet. *J. Chem. Phys.* 41, 2243 (1964);
J. Chem. Phys. 38, 2429 (1963).
- 5.- J. Nicula y colaboradores Comunicación privada Univ. Cluj. Rumania (1969).
- 6.- C.Cr. Macarovici. *Rev. Roumaine Chimie* 9, 51 (1964); 9, 693 (1964).
- 7.- D. Craciunescu y D. Oancea Israel J. Chemistry 8, 250 (1970).
- 8.- a) D. Craciunescu y D. Oancea *Rev. Real Acad. Ciencias Exactas Fis. y Nat. de Madrid* 14, 820 (1970).
 b) D. Craciunescu J. Shohet y M. Dobrescu. *Rev. Real Acad. Cien. Exact. Fis. y Nat. de Madrid* en prensa 1972.

- 9.- a) S. Yariv, L. Heller y N. Kanferz. *Clays and Clay Minerals* 17, 501 (1969)
- b) S. Yariv y colaboradores *Proc. Int. Clay Conference Tokyo I*, 741 (1969).
- c) S. Yariv y colaboradores *Israel J. Chemistry* 6, 741 (1968).
- d) D. Craciunescu, Al. Fruma. *Revue Roumaine de Chimie* 14, 653 (1969).
- 10.- D. Craciunescu, Al. Fruma. C. Ghirvu. *Revue Roumaine de Chimie* 15, 71 (1970).
11. a) D. Craciunescu y D. Oancea. *Rev. Real Acad. Ciencias Exactas Fis. y Nat. de Zaragoza* XXIV, 101 (1969).
- b) D. Craciunescu, C. Ghirvu y A.H.I. Ben-Bassat. *Rev. Real Acad. Ciencias Exactas Fis. y Nat. Madrid* LXV, 466 (1971).
- 12.- A.S. Kertes y colaboradores *Israel J. Chemistry* 6, 463 (1968).
- 13.- R. D. Willett *Inorganica Chimica Acta* 3, 367 (1970).
- 14.- R. D. Walton J. *Inorg. Nucl. Chemistry Letters* 6, 163 (1970).

- 15.- S. Pannetier y colaboradores. J. Less Common. Metals 24, 10 (1970).
- 16.--W. Bradley y F. Basolo: Inorganic Chemistry 3, 1087 (1969).
- 17.- T. Sato y H. Watanobe. Analitica Chim. Acta 54, 439 (1971).
- 18.- T. Sato y H. Watanobe, Analitica Chim. Acta 42, 463 (1970).
- 19.- A. Petrov y colaboradores. Russian J. Inorg. Chemistry. 14 (12), 1704 (1969).
- 20.- De Filippo y colaboradores. Inorganica Chimica Acta 2, 350 (1969).

BIBLIOGRAFIA. CAPITULO II.
~~XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX~~

- 1.- A. Petrev y colaboradores. Russian J. Inorg. Chemistry 14, (12), 1704 (1969).
- 2.- A.S. Kertes, O. Levy, G. Markovitz. Israel J. Chemistry 6, 463 (1968).
- 3.- N. Colthup, L.H. Daly, S. Wiberly "Introduction to J.R. and Raman Spectroscopy" pág. 281. Academic Press, New York (1964).
- 4.- H. Szymanski "Theory and Practice of Infrared Spectroscopy". pág. 288. Plenum Press, New York (1964).
- 5.- A. Cabana y C. Sanderfy Spectrochimica Acta 18, 843 (1962).
- 6.- C. Brisette y C. Sanderfy Canadian J. Chemistry 38, 34 (1960).
- 7.- J. Serratesa Clays and Clay Minerals 10, 50 (1968).
- 8.- J. Serratesa y colaboradores. Clays and Clay Minerals 16, 93 (1968).
- 9.- S. Yariv, L.Heller Clays and Clay Minerals 17, 301 (1969).
- 10.- S. Yariv, Israel J. Chemistry 6, 741 (1968).

- 11.- a) D. Craciunescu y D. Oancea Israel J. Chemistry 8, 250 (1970).
b) D. Craciunescu y D. Oancea. Rev. Real Academia Ciencias Exactas Fis. y Nat. de Madrid 14, 820 (1970).
- 12.- Gh. Macarevici y colaboradores Revue Roumaine de Chimie 9, 693 (1964).
- 13.- P. Spacu, C. Gheorghiu, M. Brezeanu y I. Pasaru. Revue Roumaine de Chimie Rev. Roumaine Chimie 9, 12 (1964).
- 14.- O. Osipov y L. Semenov. Zhur, Olesch. Khim. 33, 772 (1963).
- 15.- A. Nakanishi "Introduction to the I.R. spectroscopy". Holden Day, San Francisco, 1968.

BIBLIOGRAFIA: CAPITULO III
 =====

- 1.- a) A.S. Kertes Recent advances in liquid extraction, Ed C. Hansen, Pergamon (London) 1968
- b) A.S. Kertes J. Inorg. Nuclear Chemistry 27, 209 (1965)
- c) A.S. Kertes y colaboradores Israel Journal of Chemistry vol.6, pág 463 (1968).
- 2.- Brisette y C. Sanderfy Canadian J. Chemistry 38, 34 (1960)
- 3.- Cherron y C. Sanderfy Canadian J. Chemistry 36, 1181 (1958).
- 4.- J. Bellanate Spectrochimica Acta 16, 1344 (1960).
- 5.- E. Elsworth Spectrochimica Acta 13, 261, 1959.
- 6.- R. Lord J. Chem Phys 21, 166 (1953).
- 7.- a) A.G. Pannetier y colaboradores Journal Less Commons Metals 22, 467 (1970)
- b) G. Pannetier y L de Salles Journal Less Commons Metals 22,27 (1970)

BIBLIOGRAFIA. CAPITULO IV

- 1.- R.D. Willet J. Chem. Phys. 41, 2243 (1964).
- 2.- a) R.D. Willet Inorganica Chim. Acta 4, 367 (1970).
b) R.D. Willet-D. Dwiggins, R. Kruh, R. Rundle J. Chem. Phys. 42, 3383 (1965).
- 3.- M. Bukowska y M.A. Perai-Koshits Crystallography 7, 127 (1960).
- 4.- R.D. Willet y R. Dundle J. Chem. Phys. 40, 838 (1964).
- 5.- R.D. Willet J. Chem. Phys. 44, 39 (1966).
- 6.- R.D. Willet y L. Larsen Inorganica Chim. Acta 5, 175 (1971).
- 7.- R.D. Willet y J.P. Steadman Inorganica Chim. Acta 4, 367 (1970).
- 8.- G.B. Cirelli, G.L. Ferguson, B. Zaslow 1968 Winter Meeting of ACS, Tucson Arizona.
- 9.- B. Zaslow y G. Ferguson, Chemical Comm. 822 (1967).
- 10.- a) G. Pannetier L. de Salles y P. Davous, Journal Less Common Metals, 22, 467 (1970).
b) G. Pannetier, L. de Salle y V. Huynh Journal Less Common Metals, 22, 27 (1970).

BIBLIOGRAFIA: CAPITULO V
~~XXXXXXXXXXXXXXXXXXXX~~

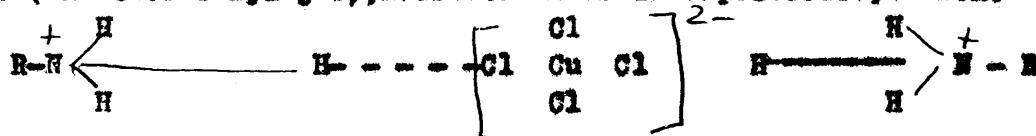
- 1.- H. Siegel, U. Mueller. Helvetica Chimica Acta 49, (1), 671, (1966).
- 2.- H. Siegel, H. Erlenmeyer, U. Mueller. Helvetica Chimica Acta 49 (1), 681, (1966).
- 3.- V. Anderson y J. Taylor. J. Amer. Chem. Soc. 43, 605, (1921).
- 4.- V.S. Barb, S.P. Bamendale Trans. Faraday Soc. 47, 462, (1951).
- 5.- A.C. Robertson. Trans. Faraday Soc. 48, 228, (1952).
- 6.- A. Bohmson, J.V. Robertson. J. Amer. Chem. Soc. 45, 2512, (1923)
- 7.- A. Bohmson y V. Robertson. J. Amer. Chem. Soc. 45, 1299 (1923).
- 8.- D. Craciunescu y Al. Fruma. Rev. Roumaine de Chimie 14, 655 (1969).
- 9.- a) D. Craciunescu y Al. Fruma. Rev. Acad. Ciencias Exactas Fis. y Naturales de Madrid, Tomo LXIV, cuaderno 1, 1 (1970).
 b) D. Craciunescu, Al. Fruma, C. Ghirvu. Revue Roumaine de Chimie 15, 121 (1970).

CONCLUSIONES

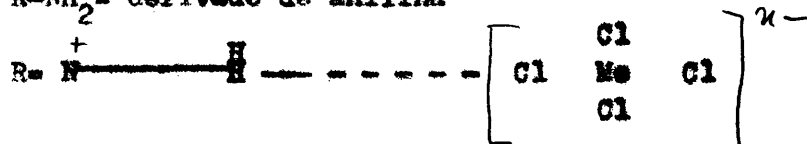
Esta tesis doctoral presenta unas nuevas clases de complejos $/MeX_4/H_2.2L/$ (en que $Me = Cu^{2+}, Pd^{2+}, Fe^{3+}, Au^{3+}, Pt^{4+}, X = Cl^-, Br^-$ y L-derivado de anilina, bencidina, piridina, aminopiridina y quínoleína). Por primera vez se han sintetizado más de cuarenta complejos, correspondientes a esta fórmula, que implica la existencia de unos enlaces intermoleculares de hidrógeno.

En cuanto al nuevo método de preparación que hemos encontrado, (difiere de los métodos de Spacu, Remy, Kertes y Petrov.) consiste en la reacción del anión complejo $/MeX_4/^{n-}$ y L.HCL, en medio clorhídrico y conduce a la obtención de compuestos mas puros y de mejor rendimiento, que en los métodos antes mencionados.

Aún si el estudio estructural de este tipo de complejos empezó en 1964 (con los trabajos de espectroscopia ESR de Spacu), han existido pocas informaciones sobre la evaluación de la afinidad protónica del ion $/CuCl_4/^{2-}$, y de la apreciación de la fuerza del enlace de hidrógeno (en estos complejos), mediante datos de espectroscopia I.R.



R-NH₂ = derivado de anilina



R-N = derivado de piridina o quínoleína

Los capítulos II y III (de espectroscopia I.R.) discuten el desplazamiento de las bandas típicas del ligando (amina protonada) es decir νNH_3^+ (simétrica y asimétrica); δNH_3^+ (simétrica y asimétrica), para los derivados de anilina y benidina; $\nu \text{C-N}$ (stretching); $\nu \text{H-H}$ (stretching) para los derivados de quinoleína y piridina.

Según los desplazamientos de la banda νNH_3^+ sim. (para los complejos $/\text{MeCl}_4 / \text{H}_2 \cdot 2\text{L}$, L-derivado de anilina y benidina) hacia menores frecuencias, se aprecia que el enlace intermolecular de hidrógeno es más fuerte; hay una buena concordancia entre la apreciación de la fuerza del enlace de hidrógeno y el aumento de la carga π electrónica, localizada sobre el átomo donador de nitrógeno (en la molécula del ligando L).

En el caso de los complejos del tipo $/\text{MeCl}_4 / \text{H}_2 \cdot 2\text{L}$ (L-derivado de piridina y quinoleína) la apreciación de la interacción $/\text{MeCl}_4 / \text{y LH}$ se hace en función del desplazamiento de la banda $\nu \text{C-N}$ stretching hacia mayores frecuencias. Se discute la influencia de los diferentes sustituyentes (el ciclo piridínico) en la posición de esta banda; se aprecia la fuerza del enlace intermolecular de hidrógeno; se establecen correlaciones entre la posición y la intensidad de las bandas $\nu \text{Me-Cl}$ y el hábitus cristalográfico de estos complejos.

En el capítulo IV, se discuten los difractogramas de Rayox E de los complejos laminares $/\text{CuCl}_4 / \text{H}_2 \cdot 2\text{L}$ (L-derivado de anilina y quinoleína); parece que (también a la luz de los resultados de la escuela de R.D. Willet), los espaciados basales disminuyen con el aumento de la carga π electrónica, localizada sobre el grupo donador $-\text{NH}_2$ y por lo tanto, con el establecimiento de unos enlaces de hidrógeno más fuertes.

En el último capítulo, se discuten los efectos catalíticos de unos complejos $/ \text{CuCl}_4 / \text{H}_2.2\text{L}$ (L-derivado de anilina) y su estabilidad, en función de los cálculos O.M. Hückel (de la carga π electrónica, localizada sobre el grupo $-\text{NH}_2$ del ligando.)

Mientras mayor sea la densidad de carga electrónica, mayor será la estabilidad de estos complejos, y por ende, mayores las interacciones anión complejo-catión complejo. Tanto aquí como en los capítulos II y III, hay referencias a los trabajos anteriores publicados en ocho países, por Dan Gheorghe Craciunescu y sus colaboradores.

La presente tesis abre un camino hacia la apreciación de las interacciones moleculares entre los aniones complejos de los metales de transición y bases orgánicas nitrogenadas (según datos de espectroscopia I.R., de rayos X, cinética química, cálculo de orbitales moleculares) en más de cuarenta nuevos complejos $/ \text{MeX}_4 / \text{H}_2.2\text{L}$

I N D I C EI.- Capítulo Ia) Introducciónb) Parte experimental

- b1) Preparación de los complejos / CuCl_4 / H_2 .2L y
/ CuBr_4 / H_2 .2L
- b2) Preparación de los complejos / FeCl_4 / H_2 .2L
- b3) Preparación de los complejos / AuCl_4 / H_2 .2L
- b4) Preparación de los complejos / PdCl_4 / H_2 .2L
- b5) Discusión de los resultados, síntesis y anilinas
de los nuevos complejos / MeX_4 / H_2 .2L ($\text{Me}=\text{Cu}^{2+}$, Fe^{3+} ,
 Pd^{2+} , Au^{3+} , $\text{X}=\text{Cl}^-$, Br^- , L-derivado de anilina, benci-
dina, piridina y quinoleína)

II.- Capítulo IIEspectros I.R. de los complejos que contienen un anióncomplejo MeX_4^{n-} y varias aminas (L) del tipo / MeX_4 / H_n .nLL-aminas aromáticas

- a) Introducción bibliográfica con mención de nuestros tra-
bajos previos sobre las bandas I.R. del grupo NH_3^+
- a1) Estudio I.R. del enlace de hidrógeno en sales de
aminas aromáticas y alifáticas
- a2) Características I.R. del grupo NH_3^+ y NH_2^+ en complejos
de aminas alifáticas o aromáticas —
- — — arcillas — — —

a3) Identificación espectroscópica I.R. de los complejos amina protonada-anión metálico complejo

b) Parte experimental

c) Discusión de los resultados de espectroscopia I.R. de los complejos / $\text{CuCl}_4 / \text{H}_2 \cdot 2\text{L}$ (L-derivados de anilina, piridina o quinoleína)

o1) Introducción

o2) Espectros I.R. de los complejos / $\text{CuCl}_4 / \text{H}_2 \cdot 2\text{L}$
(L-derivado de anilina)

o3) Correlaciones entre la fuerza del enlace de hidrógeno en los complejos / $\text{CuCl}_4 / \text{H}_2 \cdot 2\text{L}$ y la carga electrónica localizada sobre el átomo donador de nitrógeno (L-derivado de anilina)

o4) Espectros I.R. de los complejos / $\text{CuCl}_4 / \text{H}_2 \cdot 2\text{L}$
(L-derivado de benodina)

o5) Espectros I.R. de los complejos / $\text{CuCl}_4 / \text{H}_2 \cdot 2\text{L}$
L-derivado de piridina

o6) Espectros I.R. de los complejos / $\text{CuCl}_4 / \text{H}_2 \cdot 2\text{L}$
L-derivado de quinoleína

o7) Espectros I.R. de los complejos / $\text{CuCl}_4 / \text{H}_2 \cdot 2\text{L}$
L-derivado de anisometilpiridina)

o8) Gráficos (espectros I.R.) de los complejos
/ $\text{CuCl}_4 / \text{H}_2 \cdot 2\text{L}$

o9) Leyenda de los gráficos

III) Capítulo III

Espectros I.R. de los complejos / MeX_4 / $\text{H}_2\cdot 2\text{L}$ conteniendo el mismo ligando (L) y varios aniones complejos / MeX_4 / M^{n+} ($\text{Me}=\text{Cu}^{2+}$, Pd^{2+} , Fe^{3+} , Au^{3+} , Pt^{4+} , $\text{X}=\text{Cl}^-$, Br^-)

- a) Introducción bibliográfica
- b) Determinación de la afinidad protónica del ion / CuCl_4 /, en los complejos / CuCl_4 / $\text{H}_2\cdot 2\text{L}$ (L-derivado de anilina).
 - b1) Principio del método
 - b2) Parte experimental
 - b3) Discusión de los resultados
- c) Frecuencias I.R. del enlace $\text{Me}-\text{X}$ en los complejos / MeX_4 / $\text{H}_2\cdot 2\text{L}$ ($\text{Me}=\text{Cu}^{2+}$, Pd^{2+} , Fe^{3+} , Au^{3+} , Pt^{4+} , $\text{X}=\text{Cl}^-$, Br^-)
 - c1) Complejos / MeCl_4 / $\text{H}_2\cdot 2\text{L}$ (L-quinoleínas)
 - c2) Complejos / MeCl_4 / $\text{H}_2\cdot 2\text{L}$ (L-piridina y sus derivados)
 - c3) Complejos / MeCl_4 / $\text{H}_2\cdot 2\text{L}$ (L-anilinas)
 - c4) Tablas y gráficos (espectros I.R.)
 - c5) Leyendas de los gráficos (espectros I.R.)

IV) Capítulo IV

Espectros de Rayos X de los complejos / CuCl_4 / $\text{H}_2\cdot 2\text{L}$ (L-derivado de anilina o quinoleína)

- a) Introducción bibliográfica
- b) Parte experimental
- c) Discusión de los difractogramas de Rayos X
- d) Tablas y gráficos (difractogramas de Rayos X)
- e) Leyenda de los gráficos

V) Capítulo V

Estudio cinético del efecto catalítico de los comple-
jos / CuCl_4 / $\text{H}_2.2\text{L}$ (L-derivado de anilina), apreciación
de la estabilidad de estos complejos. Correlaciones con
datos de cálculos O.M. Hückel y datos de espectroscopia
I.R.

- a) Introducción bibliográfica con mención de nuestros trabajos anteriores
- b) Método experimental
- c) Discusión de los resultados de cinética química y apreciación de la estabilidad de los complejos / CuCl_4 / $\text{H}_2.2\text{L}$ (L-derivado de anilina)
- d) Correlaciones entre el resultado de los cálculos O.M. Hückel, la estabilidad de los complejos / CuCl_4 / $\text{H}_2.2\text{L}$ y sus efectos catalíticos

VI) BibliografíaVII) ConclusionesVIII) Índice